

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

特許協力条約に基づく国際出願願書

WA-0582

原本(出願用) - 印刷日時 2001年02月16日 (16. 02. 2001) 金曜日 13時07分45秒

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号.	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく 国際出願願書は、 0-4-1 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01. 01. 2001)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許 協力条約に従って処理されるこ とを請求する。	
0-6	出願人によって指定された 受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記 号	WA-0582
I	発明の名称	リチウム二次電池
II	出願人	出願人である (applicant only)
II-1	この欄に記載した者は	米国を除くすべての指定国 (all designated
II-2	右の指定国についての出願人で ある。	States except US)
II-4ja	名称	日本碍子株式会社
II-4en	Name	NGK INSULATORS, LTD.
II-5ja	あて名:	467-8530 日本国 愛知県 名古屋市 瑞穂区須田町2番56号
II-5en	Address:	2-56, Suda-cho, Mizuho-ku Nagoya-city, Aichi 467-8530 Japan
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	052-872-7726
II-9	ファクシミリ番号	052-872-7936



III-1 III-1-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-1-4ja III-1-4en III-1-5ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	楊 立 YANG, Li
III-1-5en	Address:	467-8530 日本国 愛知県 名古屋市 瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 c/o NGK INSULATORS, LTD. 2-56, Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya-city, Aichi 467-8530 Japan
III-1-6	国籍 (国名)	中華人民共和国 CN
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-2 III-2-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-2-4ja III-2-4en III-2-5ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	吉田 俊広 YOSHIDA, Toshihiro
III-2-5en	Address:	467-8530 日本国 愛知県 名古屋市 瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 c/o NGK INSULATORS, LTD. 2-56, Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya-city, Aichi 467-8530 Japan
III-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-2-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-3 III-3-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-3-4ja III-3-4en III-3-5ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	根本 宏 NEMOTO, Hiroshi
III-3-5en	Address:	467-8530 日本国 愛知県 名古屋市 瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 c/o NGK INSULATORS, LTD. 2-56, Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya-city, Aichi 467-8530 Japan
III-3-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-3-7	住所 (国名)	日本国 JP


III-4 III-4-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-4-4ja	氏名 (姓名)	高橋 道夫
III-4-4en	Name (LAST, First)	TAKAHASHI, Michio
III-4-5ja	あて名:	467-8530 日本国 愛知県 名古屋市 瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
III-4-5en	Address:	c/o NGK INSULATORS, LTD. 2-56, Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya-city, Aichi 467-8530 Japan
III-4-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-4-7	住所 (国名)	日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、 通知のあて名 下記の者は国際機関において右 記のごとく出願人のために行動 する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名 (姓名)	渡邊 一平
IV-1-1en	Name (LAST, First)	WATANABE, Kazuhira
IV-1-2ja	あて名:	111-0053 日本国 東京都 台東区 浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階
IV-1-2en	Address:	3rd Fl. No.8 Kikuboshi Tower Building, 20-18, Asakusabashi 3-chome Taito-ku, Tokyo 111-0053 Japan
IV-1-3	電話番号	03-5820-0535
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-5820-0577
V	国の指定	
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国 である他の国
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	CA US
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて 、規則4.9(b)の規定に基づき、 特許協力条約のもとで認められ る他の全ての国の指定を行う。 ただし、V-6欄に示した国の指 定を除く。出願人は、これらの 追加される指定が確認を条件と していること、並びに優先日か ら15月が経過する前にその確認 がなされない指定は、この期間 の経過時に、出願人によって取 り下げられたものとみなされる ことを宣言する。	

特許協力条約に基づく国際出願願書

4/5
原本(出願用) - 印刷日時 2001年02月16日 (16. 02. 2001) 金曜日 13時07分45秒

WA-0582

V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-1-1	先の出願日	2000年03月28日 (28. 03. 2000)	
VI-1-2	先の出願番号	特願2000-089934	
VI-1-3	国名	日本国 JP	
VI-2	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-2-1	先の出願日	2000年03月28日 (28. 03. 2000)	
VI-2-2	先の出願番号	特願2000-089936	
VI-2-3	国名	日本国 JP	
VI-3	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-3-1	先の出願日	2000年03月28日 (28. 03. 2000)	
VI-3-2	先の出願番号	特願2000-089965	
VI-3-3	国名	日本国 JP	
VI-4	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-4-1	先の出願日	2000年03月28日 (28. 03. 2000)	
VI-4-2	先の出願番号	特願2000-089972	
VI-4-3	国名	日本国 JP	
VI-5	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-5-1	先の出願日	2000年03月28日 (28. 03. 2000)	
VI-5-2	先の出願番号	特願2000-089974	
VI-5-3	国名	日本国 JP	
VII-1	特定された国際調査機関 (ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1	願書	5	-
VIII-2	明細書	44	-
VIII-3	請求の範囲	4	-
VIII-4	要約	1	wa-0582. txt
VIII-5	図面	11	-
VIII-7	合計	65	
VIII-8	添付書類	添付	添付された電子データ
VIII-9	手数料計算用紙	✓	-
VIII-12	別個の記名押印された委任状		-
VIII-16	優先権証明書	優先権証明書 VI-1, VI-2, VI-3, VI-4, VI-5	-
VIII-17	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-17	その他	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面	-
VIII-17	その他	国際事務局の口座への振込を証明する書面	-
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号	1	
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	

IX-1	提出者の記名押印	
IX-1-1	氏名(姓名)	渡邊 一平

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面：	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であつてその後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

E P . U S P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
 (P C T 1 8 条、P C T 規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 WA-0582	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 1 1 3 5	国際出願日 (日.月.年) 1 6 . 0 2 . 0 1	優先日 (日.月.年) 2 8 . 0 3 . 0 0
出願人 (氏名又は名称) 日本碍子株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
 この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☒ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1には、電池内に(a)～(i)の物質のいずれかを含ませたことを特別な技術的特徴とする一群の発明が記載されているところ、(a)～(i)の物質はいずれも相互に同一又は対応する関係を有していないから、上記一群の発明の間には同一又は対応する特別の技術的特徴を含む技術的な関係がない。

よって、請求の範囲1に記載された一群の発明、及び、それを引用して記載された請求の範囲2～28に記載された発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 2000-77103, A (株式会社日立製作所), 14. 3月. 2000 (14. 03. 00), 請求項1-4, 8-10, 14, 15 & WO, 00/13251, A	1, 2, 17-19, 22, 24-28 3-16, 20, 21, 23
X	JP, 11-273683, A (古河電気工業株式会社), 8. 10月. 1999 (08. 10. 99), 請求項3, 4, 第5欄第36-41行目 (ファミリーなし)	1-5, 17-19, 25-28
X	JP, 11-67233, A (日本電池株式会社), 9. 3月. 1999 (09. 03. 99), 請求項1, 2 (ファミリーなし)	1, 5, 17-19, 25-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 05. 01

国際調査報告の発送日

29.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博



4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-139233, A(株式会社デンソー), 27. 5月. 1997(27. 05. 97), 請求項1 (ファミリーなし)	1-4, 17-19, 25-28
X	JP, 11-126633, A(三星電管株式会社), 11. 5月. 1999(11. 05. 99), 請求項1, 7, 8 & GB, 2328786, A	1, 15-19, 25-28
X	JP, 6-60877, A(三洋電機株式会社), 4. 3月. 1994(04. 03. 94), 請求項1, 4, 第3欄第2-10行目 (ファミリーなし)	1, 15-19, 25-28
X	JP, 11-16602, A(株式会社豊田中央研究所), 22. 1月. 1999(22. 01. 99), 請求項1 (ファミリーなし)	1, 17-20, 23-28
X	JP, 2000-12080(三井化学株式会社), 14. 1月. 2000(14. 01. 00), 請求項1-10 (ファミリーなし)	1, 17-21, 25-28
A	JP, 2000-58123, A(ソニー株式会社), 25. 2月. 2000(25. 02. 00) (ファミリーなし)	1, 17-19, 25-28
P、X	JP, 2000-268861, A(三洋電機株式会社), 29. 9月. 2000(29. 09. 00), 請求項1-5 (ファミリーなし)	1, 10-12, 17-19, 25-28

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年10月4日 (04.10.2001)

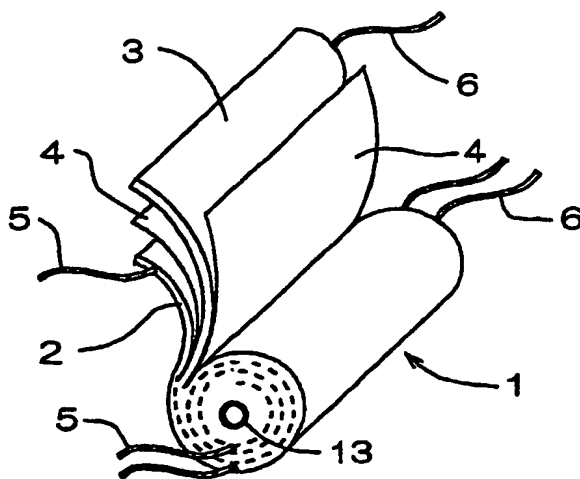
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/73884 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40 (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 楊 立 (YANG, Li) [CN/JP]. 吉田俊広 (YOSHIDA, Toshihiro) [JP/JP]. 根本 宏 (NEMOTO, Hiroshi) [JP/JP]. 高橋道夫 (TAKAHASHI, Michio) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01135
- (22) 国際出願日: 2001年2月16日 (16.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 渡邊一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CA, US.
- 特願2000-089934 2000年3月28日 (28.03.2000) JP
特願2000-089936 2000年3月28日 (28.03.2000) JP
特願2000-089965 2000年3月28日 (28.03.2000) JP
特願2000-089972 2000年3月28日 (28.03.2000) JP
特願2000-089974 2000年3月28日 (28.03.2000) JP
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウム二次電池



(57) Abstract: A lithium secondary cell which has an electrode body containing a positive electrode plate and a negative electrode plate being wound or laminated via a separator and a nonaqueous electrolytic solution containing a lithium compound as an electrolyte, characterized in that at least one of the positive electrode plate, the negative electrode plate the separator and the nonaqueous electrolytic solution comprises at least one of (a) an organic or inorganic inhibitor which is a Cu corrosion inhibitor or a Cu trapping agent, (b) a compound having an organic base moiety and an inorganic moiety in one molecule thereof, (c) a cyclic compound containing a N-O radical in the molecule thereof, (d) a cyclic compound which acts as a donor of Mn^{+2} in the nonaqueous electrolytic solution, (e) a compound containing an atom exhibiting Lewis acidity and an atom exhibiting Lewis basicity in one molecule thereof, (f) a three dimension type siloxane compound, and (g) a nonionic surfactant, or the nonaqueous electrolytic solution comprises (h) a water extracting agent or (i) a hydrofluoric acid extracting agent. The lithium secondary cell is improved in self-discharge characteristics, cycle characteristics, long-term

stability and reliability.

[続葉有]

WO 01/73884 A1



(57) 要約:

正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池である。正極板、負極板、セパレータ、及び非水電解液の少なくともいずれかに、(a) Cu 腐食抑制剤または Cu トラップ剤である有機系及び／又は無機系のインヒビター、(b) 分子中に、有機塩基と無機酸とが一体となっている化合物、(c) N－O ラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物、(d) 当該非水電解液中において、 Mn^{2+} 供給体となる環状化合物、(e) 分子構造的にルイス酸性を示す原子とルイス塩基性を示す原子とを同一分子内に含んだ化合物、(f) 3 次元型シロキサン化合物、及び (g) 非イオン性界面活性剤、のうちの少なくとも 1 つが含まれているか、または、当該非水電解液に、(h) 水抽出剤、あるいは (i) フッ酸抽出剤、が含まれている。このリチウム二次電池は、自己放電特性、サイクル特性、長期安定性及び信頼性の向上が図られるという優れた効果を奏する。

明 細 書

リチウム二次電池

技術分野

本発明は、自己放電特性、サイクル特性、長期安定性及び信頼性に優れたリチウム二次電池に関する。

背景技術

リチウム二次電池は、近年、携帯型の通信機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな充放電可能な二次電池として、広く用いられるようになってきている。また、国際的な地球環境の保護を背景として省資源化や省エネルギー化に対する関心が高まる中、リチウム二次電池は、自動車業界においては電気自動車やハイブリッド電気自動車用のモータ駆動用バッテリーとして、また、電力業界においては夜間電力の保存による電力の有効利用手段として、それぞれ期待されており、これらの用途に適する大容量リチウム二次電池の実用化が急務とされている。

リチウム二次電池には、一般的に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物等が、負極活物質としてハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料がそれぞれ用いられる。また、このような材料を用いたリチウム二次電池の反応電位は約 4.1 V と高く、このため非水電解液として、従来の二次電池のような水系電解液を用いることができない。そこで、リチウム二次電池の非水電解液としては、有機溶媒にリチウムイオン (Li^+) 電解質たるリチウム化合物を溶解した非水電解液が用いられる。

そして、正極板としては、正極活物質と導電性を向上させるためのカーボン粉末とを混合したものをアルミニウム箔に塗布したものが用いられる。正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) やマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等が用いられる。一方、負極板としては、負極活物質としてソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や天然黒鉛等の炭素質

粉末を銅箔に塗布したものが好適に用いられる。

その正極板及び負極板の金属箔は、リチウム二次電池の内部電極体において発生された電流を取り出し電極端子に伝導する役割を持ち、一般的に、集電体と呼ばれる。その正極及び負極の金属箔で作製された集電体は、リチウム二次電池の反応電位が高いこともあり、集電体が電気化学反応によって腐食し、電池性能が低下することを防ぐため、高純度の材料を用いることが好ましいとされている。

電池に用いる電解液は、極力水分を除いた非水有機溶媒を用い、他の化学物質、部材等も水分を含まないものを用いられているが、完全に水分を除くことはできず、微量ではあるが、リチウム二次電池中には水分が存在している状態にある。また、電池を構成する各種の材料や部品、例えば、電極活物質粉末や集電基板（金属箔）、金属端子、電池ケース等は、一般的には通常の大気雰囲気において保存されるため、それら材料や部品の表面に吸着していた水分が、電池を作成し終えた時点で、非水電解液に入り込むことがあり得る。水分を除く理由は、単に不純物であるからでもあるが、水分が電池中に存在していると、電流を伝達する役割をもつ電解質が分解し、電解液の劣化が進み、さまざまな電池反応の阻害を引き起こすからである。

例えば、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を用いた場合に電池内に水分が存在していると、電流の伝達物質が減少することで内部抵抗は上昇し、また、ガスや酸化物質（フッ化水素酸）が発生することになり、ガスは電池の内圧を上げ、フッ化水素酸 (HF) は、電池内部を腐食していくことになる。

この HF は、電池容器や集電体の金属材料を溶解・腐食させるとともに、正極活物質を溶解して遷移金属を溶出させ、電解液中に Cu 、 Mn 等の金属を溶出させることになる。また、高温になる程、電解質である六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) が分解して HF が生成し易くなる。つまり、電解液中の HF の濃度はさらに増加することになる。

すなわち、酸性物質である HF で電池内部を腐食される危険性はさらに高くなり、实际的に、長期的に使用し性能劣化を起こしたりリチウム二次電池を調べてみると、集電体である金属箔は腐食され、電解液中に溶出した金属が負極活物質表

面に析出していた。この負極活物質表面は、赤っぽい銅色をしており、その組成物を調べると、 Li^+ が負極カーボンに挿入する際にカーボン表面に生成するSEI (Solid Electrolyte Interface) と呼ばれる組成物（以下、この組成物を「リチウムSEI層」と呼ぶ。）以外に、負極集電体の金属箔である銅（Cu）を含有する化合物（以下、この組成物を「銅SEI層」と呼ぶ。）が含まれていた。これは、 CuO 、 CuCO_3 等であろうと思われる。

このようにして、負極表面上に、通常反応により生成されたSEI層（リチウムSEI層）に銅SEI層が加わると、SEI層はさらに厚くなり、及び異なる化学物質がSEI組成物に混入し複雑になることから、電子伝導体である Li^+ の負極カーボンへの挿入・離脱が阻害される。

このように、負極集電体である銅箔が腐食することは、電池内でさまざまな反応を引き起こし、性能劣化の大きな原因となる。そして、充放電を繰り返すサイクル運転においてこのことが顕著に現れ、二次電池の致命的欠陥となる。

さらに、非水電解液としての有機溶媒に、エチレンカーボネートやジエチルカーボネート、あるいはその混合物が用いられる場合、電池として使用し充放電を繰り返す中で、有機溶媒が電気化学反応によりラジカル化し、電解液中にラジカル分子が存在するようになることがある。そうすると、そのラジカル分子によりラジカル分解反応が開始され、連鎖的に電解液の分解が進み、エチレンカーボネート等の有機溶媒は、 CO_2 、 CO_3^{2-} 等の小分子にまで分解してしまうことになる。そして、有機溶媒は電解液としての機能を失い、 Li^+ の移動は阻害され、電池抵抗が上昇することになる。

本発明は上述した問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電解質の分解や電池反応の阻害を抑制して、自己放電特性、サイクル特性及び長期安定性に優れ、信頼性の高いリチウム二次電池を提供することにある。

発明の開示

本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたり

チウム二次電池であって、

当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、

(a) Cu腐食抑制剤またはCuトラップ剤である有機系及び／又は無機系のインヒビター、

(b) 分子中に、有機塩基と無機酸とが一体となっている化合物、

(c) N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物、

(d) 当該非水電解液中において、 Mn^{2+} 供給体となる環状化合物、

(e) 分子構造的にルイス酸性を示す原子とルイス塩基性を示す原子とを同一分子内に含んだ化合物、

(f) 3次元型シロキサン化合物、及び

(g) 非イオン性界面活性剤

のうちの少なくとも1つが含まれているか、または、

当該非水電解液に、

(h) 水抽出剤、あるいは

(i) フッ酸抽出剤

が含まれていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

図2は、積層型電極体の構造を示す斜視図である。

図3は、実施例1～3、比較例1のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図4(a)(b)は、サイクル試験後の負極板表面のカーボン材料の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

図5は、実施例4、比較例2のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図6は、実施例5の、Cuインヒビター添加濃度に対するサイクル特性の変化を示すグラフである。

図7は、捲回型電極体のサイクル試験における充放電パターンを示すグラフである。

図 8 は、実施例 7 ～ 11、比較例 3 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図 9 は、実施例 12 ～ 14、比較例 4 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図 10 は、実施例 15 ～ 18、比較例 5 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図 11 は、実施例 19、比較例 6 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図 12 は、実施例 20、比較例 7 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図 13 は、実施例 21、比較例 8 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図 14 は、実施例 22、比較例 9 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図 15 は、実施例 23、比較例 10 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図 16 は、実施例 24 ～ 32、比較例 11、12 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

図 17 は、実施例 33 ～ 35、比較例 13 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の実施形態について説明するが、本発明がこれらの実施形態に限定されないことはいうまでもない。

本発明のリチウム二次電池は、正極板、負極板、セパレータ、及び非水電解液の少なくともいずれかに、

(a) Cu 腐食抑制剤または Cu トラップ剤である有機系及び／又は無機系のインヒビター、

(b) 分子中に、有機塩基と無機酸とが一体となっている化合物、

(c) N-O ラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物、

(d) 当該非水電解液中において、 Mn^{2+} 供給体となる環状化合物、

(e) 分子構造的にルイス酸性を示す原子とルイス塩基性を示す原子とを同一分子内に含んだ化合物、

(f) 3次元型シロキサン化合物、及び

(g) 非イオン性界面活性剤

のうちの少なくとも1つが含まれているか、または、

当該非水電解液に、

(h) 水抽出剤、あるいは

(i) フッ酸抽出剤

が含まれているものである。

以下、上記した(a)～(i)の各化合物について説明する。

まず、本発明において、化合物が「含まれる」とは、化合物の添加された非水電解液が、電極板やセパレータに含浸されることにより、化合物が電極板やセパレータに含まれることとなる場合や、電極板やセパレータに予め塗布された化合物が、非水電解液を充填した際に非水電解液中に移動して非水電解液にも含まれることとなる場合を含むものである。

本発明のリチウム二次電池においては、この化合物を含める方法として、(1) 正極板、及び／又は、負極板を構成する電極活物質粒子の表面に分散、または被覆されている、(2) セパレータ表面に分散されている、(3) 微細粉末化して非水電解液中に懸濁分散されている、の少なくともいずれかの方法を用いることができる。従って、これらの手段を複数併用することも可能である。

具体的には、電極板にこの化合物を含ませる方法としては、電極板を、可溶性溶剤に溶かした化合物剤に浸漬する方法(ディッピング)や、スプレーや刷毛塗り等の方法を用いて電極板にその化合物を塗布する方法を挙げることができ、いずれの場合であっても、この化合物を含ませて後に乾燥し、その後の電極体の作製に供する。セパレータ表面に分散、あるいは固着させるにも、同様の方法を用いることができ、また、電解液については、この化合物を重力沈降しない程度にまで微細粉末化して均一にこの化合物を含ませることも可能である。

次に、(a)のインヒビターについて説明する。

Cu腐食抑制剤、及びCuトラップ剤とは、リチウム二次電池内に含ませることにより負極集電体の腐食を抑制し、また、電解液中に溶出したCuを捕獲・固定することができる、有機系化合物及び無機系化合物を含む概念であるが、ここ

では、その中でも、Cu 腐食防止効果、及びCu トラップ効果が高く、有機溶媒中においても化学的に安定し、電池反応を阻害しない化合物群をいう。このような化合物であれば、リチウム二次電池において、容易に電池内に含めることができ、Cu を用いた負極集電体の腐食防止、及び溶出したCu をトラップする効果を発揮し、電池性能の向上に寄与することが可能となる。

逆に、上記(a) のインヒビターに含めることのできない化合物としては、Cu 腐食防止効果、又はCu トラップ効果を全く有さない化合物をいい、少しでもこれらの効果があれば本発明に含まれるものとする。

本発明に用いることができる有機系インヒビターとしては、具体的には、当該有機系インヒビターの極性基の中心元素が、周期律表の第5族b、及び第6族bのN、P、O、S、As、及びSeの少なくとも一種を含むものが好ましい。

前記有機系インヒビターとしては、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、又はその誘導体や類似物の少なくとも一種を含むものが好ましい。

前記有機系インヒビターとしては、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、4または5-ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、2-ベンズイミダゾールチオール、2-ベンズオキサゾールチオール、2-メチルベンゾチアゾール、インドール、及び2-メルカプトチアゾリンの少なくとも一種を含むものが好ましい。

前記有機系インヒビターとしては、2-メルカプトベンゾチアゾール、又は2・5-ジメチルカプトチアジゾールのうち少なくとも一種を含むものが好ましい。

前記有機系インヒビターとしては、ジチオカルバミン酸、又はその誘導体を含むものが好ましい。当該誘導体としては、ジエチルジチオカルバメート、ジメチルジチオカルバメート、N-メチルジチオカルバメート、エチレンビスジチオカルバメート、及びジチオカルバメートの少なくとも一種を含むものが好ましい。

前記有機系インヒビターとしては、硫黄化合物であるものが好ましい。当該硫黄化合物としては、チオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジド、チオフエノール、P-チオクレゾール、チオベンゾイン酸、及びW-メチルカプトカルボン酸のそれぞれの誘導体のうち少なくとも一種を含むものが好ましい。

前記有機系インヒビターとしては、ジドデシルトリチオカルバメート、ジドデシルデカン-1, 10-ジチオレート、ドデシル-11-セレノシアネートウンデカンチオレート、オクタデシルチオシアネート、オクタデシルセレノシアネート、及びトリ(ドデシルチオ)フォスフィンの少なくとも一種を含むものが好ましい。

前記有機系インヒビターとしては、6置換-1, 3, 5-トリアジン-2, 4ジチオールであるものが好ましい。当該置換基としては、OH, SH, OR', NH₂, NR₂, 及びNHR' (R, R' : 炭化水素基) のいずれかであるものが好ましい。

前記有機系インヒビターとしては、アミン系有機化合物、アミド系有機化合物、テトラゾール誘導体、3-アミノ系有機化合物、及び1, 2, 4-トリアゾール系有機化合物のうち少なくとも一種を含むものが好ましい。

前記有機系インヒビターとしては、イミダゾール系有機化合物であるものが好ましい。当該イミダゾール系有機化合物としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-4-メチルイミダゾール、1-フェニル-4-メチルイミダゾール、及び1-(p-トリル)-4-メチルイミダゾールのうち少なくとも一種を含むものが好ましい。

これらの当該有機系インヒビターは、電解液に安定で、かつ高いイオン導電性を示すものであり、好適に用いられる。これら有機系インヒビターの非水電解液中の含有量は、0.01~10.0質量%の範囲にあることが好ましく、さらに、0.10~0.50質量%の範囲にあることが好ましい。後述する実施例より明らかなように、有機系インヒビターの非水電解液中の含有量が0.01質量%であると、Cu腐食抑制剤、又はCuトラップ剤としての効果が小さく、電池にした場合に作用効果が小さくなる。一方、有機系インヒビターの非水電解液中の含有量が10.0質量%より多いと、Cu腐食抑制剤、又はCuトラップ剤としての効果は大きくなるが、電池反応全体としては、逆に、その特性が悪くなる。この電池の特性が悪くなる理由については明らかでないが、インヒビターの含有量を多くし過ぎると、電解液が希釈されるためにイオン伝導率が小さくなることに起因すると推測される。

ここで、本発明において、有機系インヒビターがCuを腐食抑制する機構、あるいはトラップする機構を説明する。

有機系インヒビターのCuに及ぼす機構として、一般的に、吸着型、酸化被膜型、沈殿被膜型、アノード型、カソード型、両極型に分類されているが、実際上は、当該有機系インヒビターの分子構造の中にある、N、S、OHなどの極性基が、その極性基表面にCuを吸着する反応によるものと考えられる。負極集電体（Cu箔）の腐食の抑制において、添加した有機系インヒビターがN原子やS原子を含む場合、これら極性をもつ原子がCu箔表面の各Cu原子と化学結合すると考えられるが、その結合が、アノード点、あるいはカソード点であるのか、現在のところ不明である。実際上は、Cu箔表面全部を対象として吸着が起り、アノード反応及びカソード反応は抑制されているのではないかと推測される。

次に、本発明に用いることができる無機系インヒビターとしては、具体的には、リン酸塩、クロム酸塩、鉄単体又は鉄化合物、亜硝酸塩、及び珪酸塩のいずれかであるものが好ましい。

前記リン酸塩としては、ポリリン酸塩、ガラス状リン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、オルトリン酸塩、及びメタリン酸塩のいずれかであるものが好ましく、前記クロム酸塩としては、シクロヘキシルアンモニウムクロメート、又はアンモニウムクロメートであるものが好ましく、前記鉄化合物としては、3酸化2鉄、又は硫化鉄であるものが好ましい。

これらの無機系インヒビターは、電解液に安定で、かつ高いLi⁺導電性を示すものであり、好適に用いられる。これら無機系インヒビターの非水電解液中の含有量としては、0.01～0.10質量%の範囲にあることが好ましく、さらに、0.10～0.50質量%の範囲にあることが好ましい。無機系インヒビターの非水電解液中の含有量が0.01質量%であると、Cu腐食抑制剤、又はCuトラップ剤としての効果が小さく、電池にした場合に作用効果が小さくなる。一方、無機系インヒビターの非水電解液中の含有量が10.0質量%より多いと、Cu腐食抑制剤、又はCuトラップ剤としての効果は大きくなるが、電池反応全体としては、逆に、その特性が悪くなる。有機系インヒビターの場合と同じように、この電池の特性が悪くなる理由については明らかでないが、インヒビター

の含有量を多くし過ぎると、電解液が希釈されるためにイオン伝導率が小さくなることに起因すると推測される。

ここで、無機系インヒビターがCuを腐食抑制する機構、あるいはトラップする機構を説明する。

有機系インヒビターと同じく、無機系インヒビターのCuに及ぼす機構として、一般的に、吸着型、酸化被膜型、沈殿被膜型、アノード型、カソード型、両極型に分類されているが、実際上は、その無機系インヒビターの腐食機構はほとんどが被膜型、アノード型、或いはカソード型に属すると考えられている。

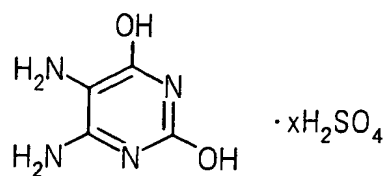
このように、本発明では、負極集電体である銅箔にインヒビターを塗布することにより、負極集電体の腐食を抑制し、また、電解液中にも当該化合物を存在させることにより、負極集電体が腐食され、溶出することになったCuを当該化合物により捕獲することができる。更に、当該化合物が有機系化合物でヘテロ原子を有するものは、ヘテロ原子の効果により電解液中のHFを捕獲することもできる。これらのことにより、電池腐食の抑制、非水電解液の劣化を抑制できることはもちろんであるが、Cuの電解液中への溶出を抑制することから、相乗的に電気反応の阻害を大きく低減することが可能となる。

次に、上記(b)の化合物について説明する。

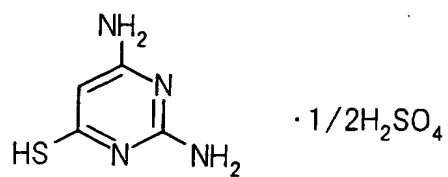
有機塩基と無機酸とが一体となっている化合物としては、具体的には、有機塩基として、ピリミジンのような2以上の窒素を含む含窒素6員環化合物や含窒素多環式化合物等であり、無機酸として、塩化水素や硫酸という強酸であり、且つ、それらが一体となっている化合物を挙げることができる。さらに、前記有機塩基が電子供与性の置換基を含んでいる化合物は、特に好適に採用できる。化合物名を挙げれば、1, 8-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン（下記化学式I）、2, 4-ジアミノ-6-メルカプトピリミジン ヘミサルフェイト（下記化学式II）、6-ヒドロキシ-2, 4, 5-トリアミノピリミジン サルフェイト（下記化学式III）、2-イミノピペリジン ハイドロクロライド（下記化学式IV）、イミプラミン ハイドロクロライド（下記化学式V）、ヘキサイクレン トリサルフェイト（下記化学式VI）を挙げることができる。これらは、電解液に安定でかつ高いLi⁺導電性を示すものであり、当該化合物として好適

に用いられる。

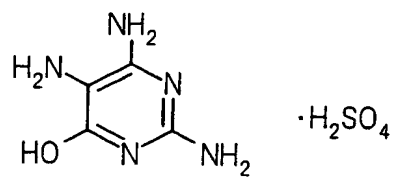
(化学式I)



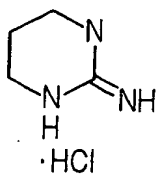
(化学式II)



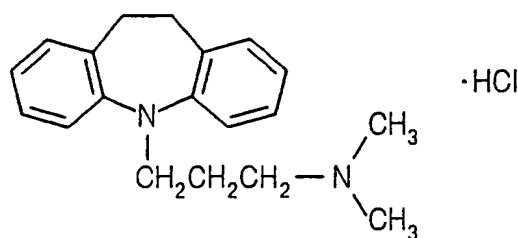
(化学式III)



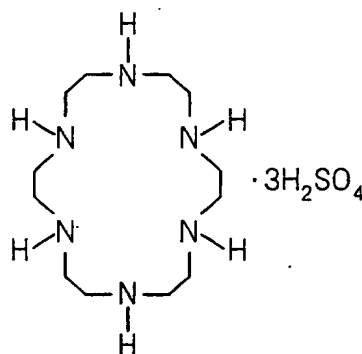
(化学式IV)



(化学式V)



(化学式VI)



ここで、有機塩基と無機酸とが一体となっている化合物がHFの不活性化及びSEI生成の制御をできる機構を説明する。

本発明における電解液は、水分を含まない非水電解液を用いているが、電池を組み立てた際、電池部材等に付着している水分を完全に取り除くことができないために、その電解液中には水分が微量ながら存在することとなる。そして、その水分により電解質である LiPF_6 が分解し、HFや CO_2 等が発生する。

このとき発生したHFは、電池容器や集電体の金属材料を溶解・腐食させるとともに、正極活物質を溶解して遷移金属を溶出させる。又、SEIの生成反応は発熱反応であることから、この熱により電解質の水による分解が促進され、更にHFが生成されることになる。

そこで、本発明においては、当該化合物の有機塩基部分の電子供与性の元素及び置換基がルイス塩基性を示すことより、HFを固定化し、不活性状態とすることができるので、HFと電池部材等との反応を抑制することができる。また、当該化合物の無機酸の陰イオンが、上述したSEI組成物が生成される前に、 Li^+ と反応して塩(LiCl 、 Li_2SO_4)を生成し、負極活物質表面を覆うことになる。この負極表面を覆った膜は、強酸の塩であり、化学的にも安定である。こ

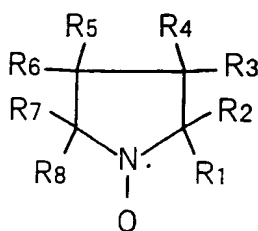
のにより、負極活物質とHFの直接的接触を抑制し、それ以上のSEI層の成長を抑止することができる。

ところで、本発明において、負極活物質表面上に意図的に生成させた強酸の塩のSEI層は、負極カーボン層間への Li^+ の移動を阻害することはない。それは、強酸の塩の材料となる強酸の陰イオンは、当該化合物の添加量により、その電解液中の量を制御できるからである。このことにより、 Li^+ の移動を阻害しない範囲で、且つ、従来のSEI層が生成できない範囲に制御して負極活物質表面上にSEI層を生成させることが可能になる。

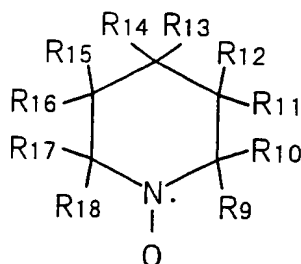
次に、上記(c)の化合物について説明する。

N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物としては、その分子構造として、一般式(VII)で表される分子構造を有する化合物が好ましく、また、別の分子構造として、一般式(VIII)で表される分子構造を有する化合物が好まれる。

一般式(VII)



一般式(VIII)



($R_1 \sim R_{18}$: 水素基、若しくは炭化水素基、若しくはシアノ基)

具体的には、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシフリーラジカル、及び/又は、4-シアノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピ

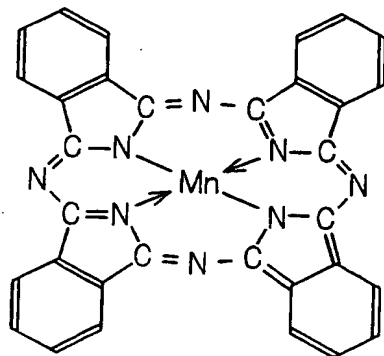
ペリジニルオキシ フリーラジカルや、3-シアノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ フリーラジカルを挙げることができる。これらは、分子骨格的に小さなものであり、有機溶媒から発生したラジカル分子と速やかに反応し、電解液に安定でかつ電解液中の Li^+ の移動を阻害するものではなく、当該化合物として好適に用いられる。

次に、上記(d)の化合物について説明する。

Mn^{2+} 供給体となる環状化合物としては、マンガン(II) フタロシアニン又はマンガン(II) フタロシアニン誘導体が好適に用いられる。

具体的には、下記化学式(IX)で表されるマンガン(II) フタロシアニンを挙げることができる。これは、電解液に安定でかつ高い Li^+ 導電性を示すものであり、当該化合物として好適に用いられる。

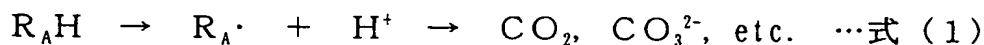
化学式(IX)



以下、当該化合物がラジカル分解反応を抑制する機構を説明する。

本発明において、電極体内部を満たす電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物を用いているが、このような有機溶媒においても、電池の使用を開始し充放電を繰り返していると、充放電の際の電気反応により有機溶媒分子からラジカル分子が発生することがある。電解液が有機溶媒系の場合、一旦分解すると、これを元にもどすことはまず不可能であり、したがって、有機溶媒が分解することによりガス等が発生すると、電池の内圧が上昇し、危険な状態にもなる。

すなわち、リチウム二次電池において、充放電を繰り返すと、電解液である有機溶媒 $\text{R}_\text{A}\text{H}$ (R_A :炭化水素基)の一部が、下記式(1)のように小分子まで分解する。

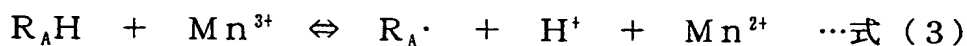


($R_A\cdot$: 電気化学反応により生じたラジカル分子)

上記のようなラジカル分解反応を抑制する方法としては、下記式(2)、(3)で表される、1) ラジカル化合物を添加する、2) ラジカル消滅の化学平衡反応を活用する、という2つの方法をとることができる。



($R_B\cdot$: 本発明により添加したラジカル環状化合物)



1) (式(2))においては、充放電の際に発生したラジカル分子 $R_A\cdot$ に対し速やかに反応するラジカル化合物 $R_B\cdot$ を適量添加し、ラジカルどうしを反応・結合させ、それ以上分解しないようにしてしまうという考え方である。また、2)

(式(3))においては、発生したラジカル分子 $R_A\cdot$ が、健全な有機溶媒分子及び正極活物質中から溶出したマンガンイオンと化学平衡関係となっていることを活用し、 Mn^{2+} イオンを適量添加して、化学平衡を有機溶媒の保持側に移動させてしまうという考え方である。

そこで、本発明においては、当該化合物のN-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が、1)の、ラジカル／ラジカル反応を引き起こすことにより、また、 Mn^{2+} 供給体となる環状化合物が、2)の、ラジカル化学平衡中に Mn^{2+} イオンを供給することにより、充放電の際に発生したラジカルを電池内より消滅させ、有機溶媒の分解を抑止することができるので、電解液を健全な状態に保持することができる。

次に、当該化合物がHFを不活性化する機構を説明する。

上記したように、本発明における電解液中には水分が微量ながら存在する。そして、その水分により、電解液及び電解質が分解し、HFやガス(CO_2)等が発生する。

このとき発生したHFは、電池容器や集電体の金属材料を溶解・腐食させるとともに、正極活物質を溶解して遷移金属を溶出させ、金属原子を含んだ悪質なSEI生成を誘導する。なお、電解質の水による分解は、電池が高温であるほど反

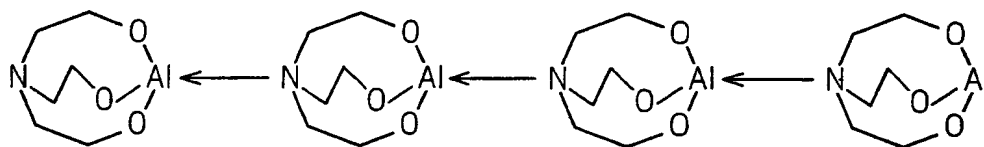
応は促進され、その分解は進むことになる。S E I の生成反応は発熱反応であることから、この熱により電解質の水による分解が促進され、更にH F が生成されることになる。

そこで、本発明においては、ルイス塩基性を示す原子、すなわち、非共有電子対を有し電子供与性を示すN原子が、空の電子軌道を有するH F と配位的に結合してH F を当該化合物の分子構造内に固定化する。これにより、電池内のH F は不活性化され、H F による影響を抑制することが可能となる。このことにより、電池が充放電を繰り返す中、電池自体が高温になった場合でも、当該化合物がH F を固定化していることにより、悪質なS E I の生成が抑制されることになる。

次に、上記(e)の化合物について説明する。

分子構造的にルイス酸性を示す原子とルイス塩基性を示す原子とを同一分子内に含んだ化合物としては、具体的には、下記化学式 (X) で表されるアルマトラン テトラマー (Alumatrane Tetramer ($C_6H_{12}NAlO_3$)₄) が好適である。これは、環状構造を有していることから電解液に安定であり、かつ高いL i⁺導電性を示すものであり、当該化合物として好適に用いられる。

化学式 (X)



ここで、分子構造的にルイス酸性を示す原子とルイス塩基性を示す原子とを同一分子内に含んだ化合物がH₂O及びH F を不活性化する機構を説明する。

本発明における電解液中には水分が微量ながら存在することとなり、その水分により電解質であるL i P F₆が分解し、H F やC O₂等が発生する。

そして、このとき発生したH F は、電池容器や集電体の金属材料を溶解・腐食させるとともに、正極活物質を溶解して遷移金属を溶出させ、金属原子を含んだ悪質なS E I 生成を誘導する。なお、電解質の水による分解は、電池が高温であるほど反応は促進され、その分解は進むことになる。S E I の生成反応は発熱反応であることから、この熱により電解質の水による分解が促進され、更にH F が

生成されることになる。

そこで、ルイス酸性を示す原子、すなわち、空の電子軌道を持ち電子吸引力を示す Al 原子が、同じ電解液中に存在し非共有電子対を有する H_2O 分子と配位的に結合し、 H_2O を当該化合物の分子構造内に固定化する。同様に、ルイス塩基性を示す原子、すなわち、非共有電子対を有し電子供与性を示す N 原子が、空の電子軌道を有する HF と配位的に結合して HF を当該化合物の分子構造内に固定化する。このことにより、電池が充放電を繰り返す中、電池自体が高温になった場合でも、当該化合物が HF を固定化していることにより、悪質な SEI の生成が抑制されることになる。

このように、 $Al-H_2O$ 、 $N-HF$ の 2 つのルイス酸—塩基反応により、電池劣化成分を除去している。ルイス酸性を示す物質とルイス塩基性を示す物質とを、電池内にそれぞれ添加しては、その添加剤どうしが反応してしまい有益な効果は得られない。しかし、同一分子内にルイス酸性とルイス塩基性をもつ化合物であれば、その化合物内で反応は起こりえないことから、それぞれの性質を生かすことができ、電池劣化成分である H_2O と HF を同時に除去することが可能となる。

次に、上記 (f) の化合物について説明する。

3次元型シロキサン化合物としては、具体的には、1-アリル-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1-(3-クロロプロピル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、エチル-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1-ウンデカノエイト、1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタシクロヘキソトリシクロ [7. 3. 3. 1^{5,11}] ヘプタシロキサン-3, 7, 14-トリオール、1, 3, 5, 7, 9, 11, 13-ヘプタシクロペンチル-15-[2-(ジフェニルフォスフィノ)エチル]ペンタシクロ [9. 5

. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11, 13-ヘプタシクロペンチル-15-グリシジルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-ブチロニトリル、3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-オール、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-イル) プロピルメタクリレート、1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタシクロペンチルトリシクロ [7. 3. 3. 1^{5,11}] ヘプタシロキサン-エンド-3, 7, 14-トリオール、1, 3, 5, 7, 9, 11, 13-ヘプタシクロペンチル-15-ビニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1-ヒドリド-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、メチル-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-プロピオネート、1-[2-(5-ノルボルネン-2-イル) エチル]-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-オクタキス (ジメチルシリロキシ) ペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-オクタビニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサンが好適である。これは環状構造を有していることから電解液に安定であり、かつ高いLi⁺導電性を示すものであり、当該化合物として好適に用いられる。

ここで、3次元型シロキサン化合物がHFを不活性化する機構を説明する。

本発明における電解液中には水分が微量ながら存在することとなり、その水分により電解液が分解し、電解液及び電解質が分解し、HFやガス(CO₂)等が発生する。

このとき発生したHFは、電池容器や集電体の金属材料を溶解・腐食させると

ともに、正極活物質を溶解して遷移金属を溶出させ、金属原子を含んだ悪質なSEI生成を誘導する。なお、電解質の水による分解は、電池が高温であるほど反応は促進され、その分解は進むことになる。SEIの生成反応は発熱反応であることから、この熱により電解質の水による分解が促進され、更にHFが生成されることになる。

そこで、当該化合物において、ルイス塩基性を示す原子、すなわち、非共有電子対を有し電子供与性を示すO原子が、空の電子軌道を有するHFと配位的に結合してHFを当該化合物の分子構造内に固定化する。これにより、電池内のHFは不活性化され、HFによる影響を抑制することが可能となる。このことにより、電池が充放電を繰り返す中、電池自体が高温になった場合でも、当該化合物がHFを固定化していることにより、悪質なSEIの生成が抑制される。

特に、3次元型シロキサン化合物は、3次元構造をもち、かつ高分子量であること及び多くの環状構造を有していることから、高温においても電解液中において安定的に存在することができる。また、分子構造的に単位体積当たりのO原子の数が多いため、効率的にHFを捕獲・固定することができる。しかも、当該化合物が有する5員環構造は、 Li^+ のイオン半径よりもかなり大きく、その移動を阻害することはない。よって、3次元シロキサン化合物は、リチウム二次電池におけるサイクル特性向上の添加剤として確実に効果を発揮することになる。

さらに、上記(g)の化合物について説明する。

非イオン性界面活性剤の大きな特徴は、イオン性の基を持っていないことであり、例えば、ナトリウムイオン(Na^+)等のイオンを含まない。また、親水基としてのエーテル結合や水酸基を適当な数備えた物質であり、同時に疎水基をも有して、非水電解液に可溶である。つまり、疎水基により非水電解液に溶解すると共に、親水基が非水電解液中の水分子と結合を生じて水分子を非水電解液中で安定化させる。

非イオン性界面活性剤は、一般式で、 $R_1(O R_2)_n R_3 R_4$ (n は整数)と表すことができる。ここで、 R_1 基及び R_2 基は主に水素(H)及び／又は炭素(C)からなる基であり、例えば、 R_1 基と R_2 基が共にアルキル基であれば、 R_1 基と R

R_2 基はエーテル結合で結ばれることとなる。また、 R_1 基が水素(H)であれば、 $HO R_2$ となることから、水酸基を有することとなる。非イオン性界面活性剤にエーテル結合または水酸基が存在すると、水の捕獲力が高く、より安定したミセルを形成することができ好ましい。

R_3 基は R_2 基側に結合する基であって酸素(O)若しくは窒素(N)又はエステル結合(OCO)のいずれかであることが好ましく、かつ、 R_4 基は水素(H)ではなく主に水素(H)及び炭素(C)からなる基であることが好ましい。なお、前記一般式における整数 n は、2以上60以下であることが好ましく、 $n=1$ の場合には、十分な親水性が得られない。また、 $n>60$ の場合には非水電解液に容易に溶解しなくなる問題を生ずる。 R_4 基を構成する炭素数は8以上であることが好ましく、逆に8未満であると十分な疎水性が得られず、非水電解液に溶解し難くなる問題を生ずる。

さて、このような非イオン性界面活性剤において、前記一般式における R_2 基は CH_2CH_2 基であるものが最も好適に用いられる。本発明においては、非イオン性界面活性剤として、ポリエチレングリコール誘導体が好適に用いられる。但し、ポリエチレングリコール誘導体は、ポリエチレングリコールそのものを含まず、 R_2 基が CH_2CH_2 基であると、合成や純度、材料価格、入手のし易さといった点で有利であり、水分子との反応特性が安定する利点がある。一方、 R_2 基を構成する炭素数が多くなると、炭素骨格の分岐によって異性体が生ずる等の問題がある。なお、上述した条件を満足する非イオン性界面活性剤について、表1に例示した。

表 1

物質名	化学式
ポリエチレングリコールモノセチルエーテル polyethylene glycol monocetyl ether	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$ (n=23)
ポリエチレングリコールモノドデシルエーテル polyethylene glycol monododecyl ether	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ (n=25)
ポリエチレングリコールモノ4-ノニルフェニルエーテル polyethylene glycol mono-4-nonylphenyl ether	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O} \langle \bigcirc \rangle \text{C}_9\text{H}_{19}$ (n=2,5,7,5,10,15,18,20)
ポリエチレングリコールモノ4-オクチルフェニルエーテル polyethylene glycol mono-4-octylphenyl ether	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O} \langle \bigcirc \rangle \text{C}_8\text{H}_{17}$ (n=10)
ポリエチレングリコールモノオレイルエーテル polyethylene glycol monooleyl ether	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$ (n=10)
ポリエチレングリコールモノラウレート polyethylene glycol monolaurate	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ (n=10)
ポリエチレングリコールモノステアレート polyethylene glycol monostearate	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$ (n=2,4,10,25,40,45,55)
ポリエチレングリコールステアリルアミン polyethylene glycol stearylamine	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NC}_{18}\text{H}_{37}$ (n=10,15)

ところで、非イオン性界面活性剤として、分子構成元素としてシリコン（Si）を含む化合物を用いることも可能である。但し、この場合には、非イオン性界面活性剤は、非水電解液中における水分子と電解質との反応を抑制するものではなく、水分子と電解質とが反応して生成するフッ酸のフッ素イオン（F⁻）と反応し、F⁻と金属材料との反応を防止するように働くものと考えられ、その結果、電池劣化が抑制される。

このようなSiを含む非イオン性界面活性剤としては、電解液との親和性及び水の捕獲力の観点から、ポリシロキサン誘導体が好適に用いられる。ポリシロキサン誘導体とは、表2に示すように、ポリシロキサンの側鎖に有機基を導入した側鎖型、ポリシロキサンの両端末に有機基を導入した両端末型、ポリシロキサンの片端末に有機基を導入した片端末型、及びポリシロキサンの側鎖と両端末の両方に有機基を導入した側鎖両端末型の構造を有するものを指す。



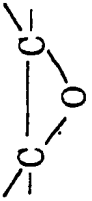


表 2

構造分類	一般化学式
側鎖型	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{有機基} \end{array} \right]_m \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{有機基} \end{array} \right]_n \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
両端末型	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{有機基}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{有機基} \end{array} \right]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
片端末型	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{有機基} \end{array} \right]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
側鎖両端末型	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{有機基}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{有機基} \end{array} \right]_n \\ \\ \text{Si}-\text{有機基} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

(Rはアルキル基、m・nは整数)

なお、有機基としては表 3 に示すように、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、メタクリル変性、メルカプト変性、フェノール変性、片末端反応性、異種官能基変性、ポリエーテル変性、メチルスチリル変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、フッ素変性等の各種の変性基を挙げることができる。

表 3

有機基名	化学式	有機基名	化学式
アミノ変性	$-\text{RNH}_2$	片末端反応性	$-\text{RCH}-\text{CH}_2$ 
	$-\text{RNHR}' \text{ NH}_2$		$-\text{ROH}$ $-\text{R}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ $-\text{R}(\text{OH})_2$
エポキシ変性	$-\text{RCH}-\text{CH}_2$ 	異種官能基変性	$-\text{NH}_2$ 
	$-\text{RCOOH}$		$-\text{OR}$ $-\text{R}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})_b\text{R}'$
カルボキシシル変性	$-\text{RCOOH}$	ポリエーテル変性	
カルビノール変性	$-\text{ROH}$	メチルスチリル変性	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$ 
メタクリル変性	$-\text{RC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	アルキル変性	$-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$
メルカプト変性	$-\text{RSH}$	高級脂肪酸エステル変性	$-\text{OCOR}$
フェノール変性	$-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 	フッ素変性	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$

(R・R' はアルキル基、a・b・nは整数)

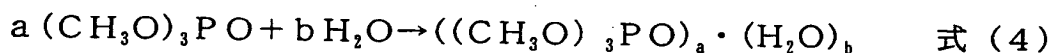
本発明において、上記した種々の化合物には、アセチレンブラック等の電子伝導性粒子が分散されていてもよい。このことにより、電導度を上げ、内部抵抗の上昇を防ぐことができる。

次に、上記(h)及び(i)について説明する。

水抽出剤とは、特開平9-139232号公報や特開平7-122297号公報に開示された水分除去剤を含まない概念であり、有機溶媒に溶解し、有機溶媒中に存在する活性の高いフリーな水分子と、 $(\text{水抽出剤})_a \cdot (\text{H}_2\text{O})_b$ の形で反応し、水の活性を下げる性質を有するものをいう。

このような水抽出剤としては、電解液と均一に混合して、内部電極体内に均一に含浸される液体状のものをを用いることが好ましい。本発明に用いることができる水抽出剤としては、具体的には有機リン化合物やアミン化合物等を挙げることができる。有機リン化合物を用いる場合には、 $P=O$ 結合を有するものであることが好ましく、化合物名を挙げれば、トリメチルフォスフェイト、トリ-2-プロピルフォスフェイト、トリブチルフォスフェイト、テトライソプロピルエチレンフォスフォネイト等のリン酸エステルや、トリブチルフォスフィンオキシサイド、トリオクチルフォスフィンオキシサイド、トリフェニルフォスフィンオキシサイド等のフォスフィンオキシサイドを挙げることができる。

ここで、トリメチルフォスフェイトを用いた場合の水抽出の反応は、下記の式(4)のように表される。



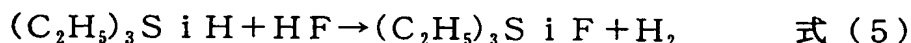
上述したように非水電解液に抽出剤を添加した場合であっても、完全に水分を取り除くことは困難であることが予想される。従って、水抽出剤に加えて、HFを直接に除去するフッ酸抽出剤をも添加し、HFによる金属材料の腐食等を防止することが好ましい。また、フッ酸抽出剤は、水抽出剤に代えて単独で非水電解液に添加することによっても、HFによる金属腐食等の抑制に寄与し、サイクル特性の向上が図られる。

このような観点から、非水電解液にフッ酸抽出剤を添加することも好適に行わ

れる。フッ酸抽出剤は、水抽出剤と併用して用いることができるが、後述する試験結果に示されるように、単独で用いた場合であっても、水抽出剤を単独で用いた場合と同様に、サイクル特性の向上に大きく寄与することが確認された。

フッ酸抽出剤としては、有機シリコン化合物若しくは有機アンチモン化合物が好適に用いられ、水抽出剤と同様に、液体材料を用いることが好ましい。有機シリコン化合物としては、シラン類やポリシロキサンを挙げることができ、特に好適に用いられるものはトリエチルシラン、トリフェニルシラン、メチルトリエトキシシラン、ケイ酸エチル、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリクロロシラン、ヨードトリメチルシラン等のシラン類である。有機アンチモン化合物としては、テトラフェニルアンチモンイオンを挙げることができる。

ここで、トリエチルシランを用いた場合のフッ酸抽出の反応は、下記の式（５）のように表される。



なお、本発明におけるフッ酸抽出剤は、上記式（５）に示されるように、HFそのものを固定化するものではなく、フッ素イオンとの化合物を形成するものである。シラン類を用いた場合には、水素ガスの発生があるが、その発生量は微量であり、電池内圧へ大きな変化をもたらすものではなく、電池特性に悪影響を与えるものでもない。

上記で詳しく説明したように、本発明のリチウム二次電池は、溶解してリチウムイオン（ Li^+ ）を生ずるリチウム化合物を電解質として用いた非水電解液を用いたものである。従って、その他の材料や電池構造には何ら制限はない。以下、電池を構成する主要部材並びにその構造について概説する。

リチウム二次電池の心臓部とも言える電極体の一つの構造は、小容量のコイン電池にみられるような、正負各電極活物質を円板状にプレス成型したセパレータを挟んだ単セル構造である。

コイン電池のような小容量電池に対して、容量の大きい電池に用いられる電極体の１つの構造は捲回型である。図１の斜視図に示されるように、捲回型電極体

1 は、正極板 2 と負極板 3 とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ 4 を介して正極板 2 と負極板 3 とが直接に接触しないように巻芯 1 3 の外周に捲回して構成される。正極板 2 及び負極板 3 (以下、「電極板 2・3」と記す。)に取り付けられている電極リード 5・6 の数は最低 1 本あればよく、複数の電極リード 5・6 を設けて集電抵抗を小さくすることもできる。

電極体の別の構造としては、コイン電池に用いられる単セル型の電極体を複数段に積層してなる積層型が挙げられる。図 2 に示すように、積層型電極体 7 は、所定形状の正極板 8 と負極板 9 とをセパレータ 10 を挟み交互に積層したもので、1 枚の電極板 8・9 に少なくとも 1 本の電極リード 11・12 を取り付ける。電極板 8・9 の使用材料や作成方法等は、捲回型電極体 1 における電極板 2・3 等と同様である。

次に、捲回型電極体 1 を例に、その構成について更に詳細に説明する。正極板 2 は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ(網)を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) やコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) 等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、好ましくは、これらにアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助材として加えられる。

ここで、特に、立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウム(以下、「 LiMn_2O_4 スピネル」と記す。)を用いると、他の電極活物質を用いた場合と比較して、電極体の抵抗を小さくすることができ、好ましい。非水電解液の特性改善の効果は、この内部抵抗の低減の効果と組み合わせることで、より顕著に現れて電池のサイクル特性の向上が図られ、好ましい。

なお、 LiMn_2O_4 スピネルは、このような化学量論組成のものに限定されるものではなく、Mnの一部を 1 以上の他の元素で置換した、一般式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (Mは置換元素、Xは置換量を表す。)で表されるスピネルも好適に用いられる。置換元素Mとしては、以下、元素記号で列記するが、Li、Fe、Mn、Ni、Mg、Zn、B、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、P、V、Sb、

Nb、Ta、Mo、Wが挙げられる。

ここで、置換元素Mにあつては、理論上、Liは+1価、Fe、Mn、Ni、Mg、Znは+2価、B、Al、Co、Crは+3価、Si、Ti、Snは+4価、P、V、Sb、Nb、Taは+5価、Mo、Wは+6価のイオンとなり、 LiMn_2O_4 スピネル中に固溶する元素であるが、Co、Snについては+2価の場合、Fe、Sb及びTiについては+3価の場合、Mnについては+3価、+4価の場合、Crについては+4価、+6価の場合もあり得る。

従つて、各種の置換元素Mは混合原子価を有する状態で存在する場合があり、また、酸素の量については、必ずしも化学量論組成で表されるように4であることを必要とせず、結晶構造を維持するための範囲内で欠損して、或いは過剰に存在していても構わない。

正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作成したスラリー或いはペーストを、ロールコータ法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要に応じてプレス処理等が施される。

負極板3は、正極板2と同様にして作成することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

セパレータ4としては、マイクロポアを有するLi⁺透過性のポリエチレンフィルム(PEフィルム)を、多孔性のLi⁺透過性のポリプロピレンフィルム(PPフィルム)で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、Li⁺の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

この電極板2・3とセパレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極

活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード5・6の電極板2・3への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。このとき、図1に示されるように、電極体1の一端面に一方の電極の電極リードが配置されるように電極リード5・6をそれぞれ取り付けると、電極リード5・6間の接触を防止することができ、好ましい。

電池の組立に当たっては、先ず、電流を外部に取り出すための端子との電極リード5・6との導通を確保しつつ、作製された電極体1を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドする。その後、非水電解液を含浸させた後に、電池ケースを封止することで電池が作製される。

次に、本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、 γ -ブチロラクチン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。

このような溶媒に溶解されるリチウム化合物、即ち電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）やホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）といったリチウムハロゲン化合物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を前記溶媒に溶解して用いる。特に、酸化分解が起こり難く、非水電解液の導電性の高い六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を用いることが好ましい。

以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1～3、比較例1）

実施例1～3及び比較例1にかかる電池は、 LiMn_2O_4 スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤たるアセチレンブラックとバインダたるポリフッ化ビニリデンを重量比で、50：2：3の比で混合したものを正極材料とし、その正極

材料 0.02 g を 300 kg/cm² の圧力で直径 20 mm φ の円板状にプレス成形して作製した正極板と、カーボンを負極板として用いてコインセル型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。ここで、非水電解液としては、EC と DEC の等体積比混合溶媒に、表 4 に示すように本発明の (a) 化合物を各質量% ほど添加し、電解質として LiPF₆ を 1 mol / l の濃度となるように溶解した溶液を用いた。

表 4

	添加物	添加量 (電解液に対する質量%)
実施例 1	1, 2, 3-ベンゾトリアゾール	0.1
実施例 2	2, 5-ジメチルピコチンゾール	0.1
実施例 3	1-(p-トリル)-4-メチルイミダゾール	0.1
比較例 1	(無し)	—

次に、コインセル型電池におけるサイクル試験は、以下に示す充放電サイクルを 1 サイクルとして、これを繰り返すことにより行った。即ち、1 サイクルは 1 C 相当の電流 1.3 mA で電圧 4.1 V まで充電後、続いて一定電圧にてトータルで 3 時間の充電をし、その後電池を、1 C (放電レート) 相当の電流 1.3 mA の一定電流にて放電し、電圧が 2.5 V になるまで放電した後、600 秒間休止し、再度同様の充放電を繰り返すというパターンに設定した。なお、図 3 に示す相対放電容量 (%) (サイクル特性) は、下記の数式を用いて計算したものである。

$$\text{相対放電容量 (\%)} = \text{各サイクルにおける放電容量} / \text{初回放電容量}$$

(サイクル特性の評価)

図 3 から分かるように、本発明に係る実施例 1 ~ 3 の電池は、100 回のサイクル試験において、95% の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例 1 よりも極めて良好なサイクル特性を発揮した。これは、当該化合物が、負極集電体が腐食され電解液中に溶出した Cu を捕獲し、銅 SEI 層の生成を抑制し電池反応の阻害を低減した結果、サイクル寿命が向上したものと考えられる。

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 においては、サイクル試験を行ったコインセル電池

を、グローブボックス中で分解し、正極板及び負極板を取り出して、ECとDECの混合溶媒で洗浄した。そして、これらの電極板について走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子製JEM-5410）を用いて加速電圧20kVで二次電子像の観察を行い、併せて、EDSによる元素分析を行った。

（サイクル試験後の電極板の観察評価）

実施例1～3及び比較例1において、正極では、その表面形態に差は見られなかったが、図4（a）（b）に示すように、負極においては大きな違いが観察された。当該化合物を添加した実施例1では、図4（a）に示すように、負極カーボン表面に電解液の分解等による被膜（リチウムSEI層）が観察されたが、その他は未使用のカーボンとの違いは見られなかった。一方、比較例1においては、図4（b）に示すように、負極カーボン表面において、リチウムSEI層の他に粒状物が観察された。これら負極をEDS元素分析したところ、比較例1の負極では、カーボン表面及び粒状物を含むその周辺からCuが検出されたが、実施例1～3の負極においては、Cuは検出されなかった。

これは、本発明における当該化合物を電解液に添加することで、当該化合物が、負極集電体より溶出したCuを捕獲し、負極カーボン表面へのCuの析出を防止した結果であり、このことにより、負極における電池反応の障害が抑制されてサイクル特性が向上したものと考えられる。

（実施例4、比較例2）

実施例4及び比較例2にかかる電池は、上記実施例1と同様にしてコインセル型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。この場合には、非水電解液として、ECとDECの等体積比混合溶媒に、電池特性劣化の原因となる水分（ H_2O ）を500ppm程添加し、当該化合物である1，2，3-ベンゾトリアゾールを0.3質量%ほど添加したものに、電解質として $LiPF_6$ を1mol/lの濃度となるように溶解させた溶液を用いた。他の作製方法は上記の実施例1と同様である。また、サイクル試験の方法も実施例1と同様に行った。

（評価）

図5から分かるように、本発明に係る実施例4の電池は、100回のサイクル

試験において、93%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例2よりも極めて優れたサイクル特性を発揮した。このように意図的に水分を加えた実施例4において検証したことにより、本発明により開示された化合物が、重要な電池特性であるサイクル寿命において優れた効果を発揮することが明確に実証されたこととなる。

(実施例5)

実施例5にかかる電池は、同じく上記実施例1と同様にしてコインセル型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。この場合には、非水電解液として、ECとDECの等体積比混合溶媒に、電池特性劣化の原因となる水分(H_2O)を500ppm程添加し、当該化合物である1,2,3-ベンゾトリアゾールを、表5に示すように、各質量%ほど添加させたものである。他の作製方法も上記の実施例1と同様である。また、サイクル試験の方法も実施例1と同様に行った。

表5

電解液中の 添加剤濃度 (質量%)	100サイクル後の 電池の容量保持率 (%)
0.01	60.2
0.02	65.3
0.05	78.2
0.10	88.1
0.30	93.0
0.50	92.8
1.00	76.5
5.00	67.7

(評価)

実施例5は、当該化合物の添加濃度に対する電池の容量保持率の変化を検討したものであり、100サイクル後における容量保持率をもって評価した。図6から分かるように、電解液中に、僅か0.01質量%含ませた場合においても、容量保持率の上昇は見られ、以下添加濃度を増加させると、容量保持率は上昇し、0.3質量%程度において最もよい容量保持率となった。以降、添加濃度を増加させると、容量保持率は低下し、5.0質量%においては、容量保持率70%以

下と、実際の使用に耐えられないものとなった。

(実施例 6)

実施例 6 にかかる電池は、 LiMn_2O_4 スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で 4 重量%ほど添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて作製した正極剤スラリーを、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にそれぞれ約 $100\text{ }\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した正極板 2 と、これと同様の方法に加え、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の両面にそれぞれ約 $80\text{ }\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した負極板 3 とを用いて捲回型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。ここで、非水電解液としては、EC と DEC の等容量混合溶媒に電解質としての LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液に、実施例 5 と同様に、1, 2, 3-ベンゾトリアゾールを各質量%ほど添加した溶液を用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 10 Ah であった。

また、サイクル試験は、図 7 に示される充放電サイクルを 1 サイクルとして、これを繰り返すことにより行った。即ち、1 サイクルは放電深度 50% の充電状態の電池を 10 C (放電レート) 相当の電流 100 A にて 9 秒間放電した後 18 秒間休止し、その後 70 A で 6 秒間充電後、続いて 18 A で 27 秒間充電し、再び 50% の充電状態とするパターンに設定した。なお、充電の 2 回目 (18 A) の電流値を微調整することにより、各サイクルにおける放電深度のずれを最小限に止めた。また、この耐久試験中の電池容量の変化を知るために、適宜、 0.2 C の電流強さで充電停止電圧 4.1 V 、放電停止電圧 2.5 V とした容量測定を行い、所定のサイクル数における電池容量を初回の電池容量で除した値により相対放電容量を求めた。

(評価)

実施例 6 において、本発明の捲回型電極体における当該化合物の添加濃度に対する電池の容量保持率の変化を 20000 サイクル後における容量保持率をもって評価したところ、 $0.01\sim 10.0$ 質量%の範囲において相対容量保持率が 80% 以上となり、さらに、 $0.10\sim 0.50$ 質量%の範囲において相対容量

保持率が85%以上となるという結果となった。ここで、実施例5と6の結果の比較より、捲回型電極体は、コインセル電極体に比べると大きな体積をもち、また、曲面体であることから、より大きな添加量が必要となると考えられる。

(実施例7～11、比較例3)

実施例7～11及び比較例3に係る電池は、 LiMn_2O_4 スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4重量%ほど添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて作製した正極剤スラリーを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にそれぞれ約 $100\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した正極板2と、これと同様の方法に加え、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面にそれぞれ約 $80\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した負極板3とを用いて捲回型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。ここで、非水電解液としては、ECとDECの等容量混合溶媒に電解質としての LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液に、表6に示すように、本発明の(b)化合物を外比で、0.1質量%ほど添加したものを用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 10Ah であった。

表6

	添加物	添加量 (電解液に対する質量%)
実施例 7	1,8-ジ・アミノ-4,5-ジ・ヒドロキシアントラキノ	0.1
実施例 8	2,4-ジ・アミノ-6-メルカプト・トリジン ヘミサルフェイト	0.1
実施例 9	6-ヒドロキシー-2,4,5-トリアミノ・トリジン サルフェイト	0.1
実施例 10	2-イミノ・ヘリジン ハイ・クロライト	0.1
実施例 11	イミラミン ハイ・クロライト	0.1
比較例 3	(無し)	—

(評価)

図8から分かるように、実施例7～11の電池は、20000回のサイクル試験において、82%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例3よりも極めて良好なサイクル特性を発揮した。これは、電子供与性の元素及び置換基を含んだ当該化合物が、電解液中のHFを不活性化し、また、当該化合

物中の無機酸の陰イオンと Li^+ の反応により生成した強酸の塩が負極活物質表面を覆い、それ以上のSEI生成を抑止した結果、サイクル寿命が向上したものと考えられる。

(実施例12～14、比較例4)

実施例12～14及び比較例4にかかる電池は、 LiMn_2O_4 スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤たるアセチレンブラックとバインダたるポリフッ化ビニリデンを重量比で、50:2:3の比で混合したものを正極材料とし、その正極材料0.02gを 300 kg/cm^2 の圧力で直径20mmφの円板状にプレス成形して作製した正極板と、カーボンを負極板として用いてコインセル型電池極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。ここで、非水電解液としては、ECとDECの等容量混合溶媒に、電池特性劣化の原因となる水分(H_2O)を500ppm程添加し、また、当該化合物を、表7に示すように、各ppm程添加し、電解質として LiPF_6 を 1 mol/l の濃度となるように溶解した溶液を用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約1.3mAであった。

表7

	添加物	添加量 (ppm)	含水量 (ppm)
実施例12	6-ヒドロキシ-2,4,5-トリアミノピリジン サルフェイト	1000	500
実施例13	2-イミノピペリジン ハイドロクロライド	1000	500
実施例14	ヘキサクレソ トリサルフェイト	500	500
比較例4	(無し)	—	500

※当該化合物の添加量及び含水量は、電解液に含まれる濃度を示す。

(評価)

図9から分かるように、本発明に係る実施例12～14の電池は、100回のサイクル試験において、85%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例4よりも極めて優れたサイクル特性を発揮した。このように意図的に水分を加えた実施例において検証したことにより、本発明により開示された化合物が、重要な電池特性であるサイクル寿命において優れた効果を発揮することが明確に実証されたこととなる。

(実施例 15～18、比較例 5)

実施例 15～18 及び比較例 5 に係る電池は、実施例 7～11 と同様にして作製したものである。ここで、非水電解液としては、EC と DEC の等容量混合溶媒に電解質としての LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液に、表 8 に示すように、本発明の (c) 化合物を外比で、0.1 質量% ほど添加したものをを用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 10Ah であった。

表 8

	添加物	添加量 (電解液に対する質量%)
実施例 15	2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ヒペリジニルオキシ フリーラジカル	0.1
実施例 16	4-シアノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ヒペリジニルオキシ フリーラジカル	0.1
実施例 17	3-シアノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ヒペリジニルオキシ フリーラジカル	0.1
実施例 18	マンガン (II) フタロシアニン	0.1
比較例 5	(無し)	—

(評価)

図 10 から分かるように、本発明に係る実施例 15～18 の電池は、2000 回のサイクル試験において、85% の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例 5 よりも極めて良好なサイクル特性を発揮した。これは、N-オラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物及び Mn^{2+} 供給体となる環状化合物が、有機溶媒のラジカル分解反応を抑制し、また、HF をトラップすることにより、良好な SEI を作り出し、サイクル寿命が向上したものと考えられる。

(実施例 19、比較例 6)

実施例 19 及び比較例 6 にかかる電池は、実施例 12～14 と同様にして作製したものである。ここで、非水電解液としては、EC と DEC の等容量混合溶媒に、電池特性劣化の原因となる水分 (H_2O) を 500 ppm 程添加し、また、当該化合物を、表 9 に示すように、500 ppm 程添加し、電解質として LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液を用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 1.3mAh であった。

表 9

	添加物	添加量 (ppm)	含水量 (ppm)
実施例 19	4-シアノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシ フリーシカル	500	500
比較例 6	(無し)	—	500

※当該化合物の添加量及び含水量は、電解液に含まれる濃度を示す。

(評価)

図 11 から分かるように、本発明に係る実施例 19 の電池は、100 回のサイクル試験において、93%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例 6 よりも極めて優れたサイクル特性を発揮した。

(実施例 20、比較例 7)

実施例 20 及び比較例 7 に係る電池は、実施例 7～11 と同様にして作製したものである。ここで、非水電解液としては、EC と DEC の等容量混合溶媒に電解質としての LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液に、アルマトラン テトラマーを外比で、0.1 質量%ほど添加したものをを用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 10 Ah であった。

(評価)

図 12 から分かるように、実施例 20 の電池は、20000 回のサイクル試験において、82%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例 7 よりも良好なサイクル特性を発揮した。これは、ルイス酸性及びルイス塩基性を示す原子を含んだ当該化合物が、電解液中の H_2O 、 HF を不活性化した結果、サイクル寿命が向上したものと考えられる。

(実施例 21、比較例 8)

実施例 21 及び比較例 8 にかかる電池は、実施例 12～14 と同様にして作製したものである。ここで、非水電解液としては、EC と DEC の等容量混合溶媒に、電池特性劣化の原因となる水分 (H_2O) を 500 ppm 程添加し、また、アルマトラン テトラマーを、500 ppm 程添加し、電解質として LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液を用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 1.3 mAh であった。

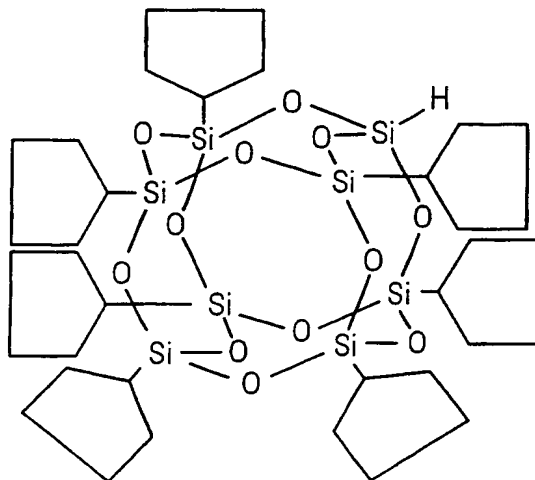
(評価)

図13から分かるように、実施例21の電池は、100回のサイクル試験において、93%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例8よりも極めて優れたサイクル特性を発揮した。

(実施例22、比較例9)

実施例22及び比較例9に係る電池は、実施例7～11と同様にして作製したものである。ここで、非水電解液としては、ECとDECの等容量混合溶媒に電解質としての LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液に、下記化学式(XI)で表される、1-ヒドリド-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}]オクタシロキサン、を外比で、0.1質量%ほど添加したものをを用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約10Ahであった。

化学式(XI)



(評価)

図14から分かるように、実施例22の電池は、20000回のサイクル試験において、82%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例9よりも良好なサイクル特性を発揮した。これは、ルイス塩基性を示す原子を含んだ当該化合物が、電解液中のHFを不活性化した結果、サイクル寿命が向上したものと考えられる。

(実施例23、比較例10)

実施例23及び比較例10にかかる電池は、実施例12～14と同様にして作

製したものである。ここで、非水電解液としては、ECとDECの等容量混合溶媒に、電池特性劣化の原因となる水分 (H_2O) を1000 ppm程添加し、また、実施例22と同じ化合物である、1-ヒドリド-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサンを500 ppm程添加し、電解質としてLiPF₆を1mol/lの濃度となるように溶解した溶液を用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約1.3mAであった。

(評価)

図15から分かるように、実施例23の電池は、100回のサイクル試験において、91%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例10よりも極めて優れたサイクル特性を発揮した。

(実施例24～32及び比較例11、12)

表10に記載の通りに、非イオン性界面活性剤を非水電解液に添加する等種々の方法を用いて電池を作製し、そのサイクル特性を評価した。

表 10

試料名	添加物	n 数	電解液 1ml 当たりの添加量	添加/塗布方法
実施例 24	ポリエチレングリコールモノ-4- ニルフェニルエーテル	10	10 μ l	非水電解液に添加
実施例 25	ポリエチレングリコールモノド デシルエーテル	25	10 μ l	非水電解液に添加
実施例 26	ポリエチレングリコールモノス テアラート	2	10 μ l	非水電解液に添加
実施例 27	ポリエチレングリコールモノス テアラート	55	10 μ l	非水電解液に添加
実施例 28	ポリエチレングリコールステア リルアミン	10	10 μ l	非水電解液に添加
			塗布溶液濃度	
実施例 29	ポリエチレングリコールモノ-4- ニルフェニルエーテル	10	1wt%/NMP	負極スラリーに添加
実施例 30	ポリエチレングリコールモノ-4- ニルフェニルエーテル	10	1wt%/NMP	正極板に塗布
実施例 31	ポリエチレングリコールモノ-4- ニルフェニルエーテル	10	1wt%/NMP	正極活物質粉末に添 加
実施例 32	ポリエチレングリコールモノ-4- ニルフェニルエーテル	10	1wt%/NMP	負極板に塗布
比較例 11	(無し)			
			電解液 1ml 当たりの添加量	
比較例 12	ポリエチレングリコール	10	10 μ l	非水電解液に添加

ここで、実施例 24～32 及び比較例 11・12 に係る電池は、実施例 7～11 と同様にして作製したものである。なお、非水電解液としては EC と DEC の等容量混合溶媒に電解質としての LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液を用いた。また、表 10 中の「NMP」は非イオン性界面活性剤を溶解する溶媒である N-メチル-2-ピロリドンを指す。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 10Ah であった。

試験結果を図 16 に示す。実施例 24～32 の電池のサイクル特性には殆ど特性差はなく、非イオン性界面活性剤が用いられていない比較例 11 よりも良好な特性が得られてた。一方、ポリエチレングリコールを添加した比較例 12 の場合には、比較例 11 の場合よりもサイクル特性の低下が顕著に観察された。これは、ポリエチレングリコールそのものが水分子と同様に、電解質と作用して HF を発生せしめたことに起因するものと推測することができる。

(実施例 33～35、比較例 13)

図 17 は、表 11 に示した種々の非水電解液を用いて作製した電池のサイクル特性を示したグラフである。電解質としては LiPF_6 を用い、また、有機溶媒としては EC と DEC の等量（等体積）混合溶媒を用いており、これらは全ての試料について共通である。そして、表 11 に示されるように、実施例 33 では水抽出剤としてトリエチルシランが添加され、実施例 34 ではフッ酸抽出剤としてリン酸トリブチルが添加され、実施例 35 ではトリエチルシランとリン酸トリブチルの両方が添加されているが、比較例 13 では水抽出剤とフッ酸抽出剤のいずれも添加されていない。

表 11

	添加物	非水電解液 1 ml 当たりの添加量	非水電解液	
			電解質	有機溶媒
実施例 33	トリエチルシラン	$10\mu\text{l}$	LiPF_6	EC+DEC
実施例 34	リン酸トリブチル	$10\mu\text{l}$		
実施例 35	トリエチルシラン/ リン酸トリブチル	$5\mu\text{l}/$ $5\mu\text{l}$		
比較例 13	(無し)	—		

なお、実施例 33～35 及び比較例 13 に係る電池は、実施例 7～11 と同様にして作製したものである。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 10 Ah であった。

試験結果は、図 17 に示されるように、水抽出剤若しくはフッ酸抽出剤の少なくとも一方が非水電解液に添加されている場合に、比較例 13 に係る電池と比較して、サイクル特性が改善されることが確認された。水抽出剤とフッ酸抽出剤の両方が添加された実施例 35 のサイクル特性が、実施例 33 や実施例 34 と同等であるのは、全添加量が同量であることに起因するものと考えられる。

以上、実施例 1～35 及び比較例 1～13 に係る電池は、上記の方法により、電池ケース内に当該化合物を含ませて調製した種々の電池構成部材を用いて作製した。また、その他の部材、試験環境はすべての試料について同じとし、電池部材の乾燥は電池の組立直前まで十分に行い、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響も排除した。

なお、エンジン起動用電池、電気自動車等のモータ駆動用電池においては、発進時や加速時、登坂時等に大電流の放電が必要とされ、このときには電池温度の上昇が起こる。しかし、本発明の化合物を添加した非水電解液等を用いた場合には、電池温度が上昇した場合であっても、捕獲された HF が、再び遊離して非水電解液中に溶け込むことが起こりがたいために、サイクル特性良好な維持が図られる。

以上、本発明について、主に捲回型電極体を用いた場合を例に説明してきたが、本発明は電池構造を問うものでないこというまでもない。ここで、小容量のコイン電池では、電池自体が小さいために、その部品の作製、保管並びに電池組立を不活性ガス雰囲気で行う等、水分管理が容易である。しかし、本発明のように、捲回型或いは積層型の内部電極体を用いる容量の大きいリチウム二次電池の作製に当たっては、例えば、集電基板への電極活物質の塗工は比較的大規模な装置を用いる必要もあり、室内であっても外気と同様の雰囲気で行われ、特に水分管理を行う恒温恒湿室であっても完全に水分を除去した環境で作製されることは、

製造コストの点から、現実的に考えがたい。

従って、本発明は、製造工程での水分管理が容易でない電池容量の大きなリチウム二次電池に好適に採用される。具体的には、捲回型或いは積層型の電極体が用いられる電池容量が2 A h以上のものに好適に採用される。電池の用途も限定されるものではないことはいうまでもないが、高出力、低内部抵抗と優れたサイクル特性が要求される車載用大容量電池として、エンジン起動用、又は電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用に特に好適に用いることができる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明におけるリチウム二次電池は、自己放電特性、サイクル特性、長期安定性及び信頼性の向上が図られるという優れた効果を奏する。本発明のリチウム二次電池は、捲回型或いは積層型の電極体を備えた電池容量が2 A h以上のものに好適に採用され、高出力、低内部抵抗及び優れたサイクル特性が要求される車載用大容量電池として、エンジン起動用、又は電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、

(a) Cu腐食抑制剤またはCuトラップ剤である有機系及び／又は無機系のインヒビター、

(b)分子中に、有機塩基と無機酸とが一体となっている化合物、

(c)N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物、

(d)当該非水電解液中において、 Mn^{2+} 供給体となる環状化合物、

(e)分子構造的にルイス酸性を示す原子とルイス塩基性を示す原子とを同一分子内に含んだ化合物、

(f)3次元型シロキサン化合物、及び

(g)非イオン性界面活性剤

のうちの少なくとも1つが含まれているか、または、

当該非水電解液に、

(h)水抽出剤、あるいは

(i)フッ酸抽出剤

が含まれていることを特徴とするリチウム二次電池。

2. 前記有機系インヒビターの極性基の中心元素が、周期律表の第5族b、及び第6族bのN、P、O、S、As、及びSeの少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

3. 前記有機系インヒビターが、硫黄化合物であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

4. 前記有機系インヒビターが、イミダゾール系有機化合物であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

5. 前記無機系インヒビターが、燐酸塩、クロム酸塩、鉄単体又は鉄化合物、

亜硝酸塩、及び珪酸塩のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

6. 前記(b)化合物の有機塩基が、電子供与性の元素を含んだ環状化合物である請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

7. 前記(b)化合物の有機塩基が、電子供与性の置換基を含んでいる請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

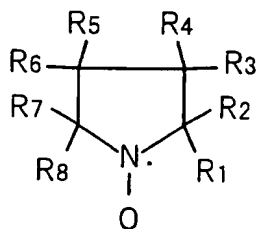
8. 前記(b)化合物の無機酸が、強酸である請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

9. 前記(b)化合物の無機酸が、塩化水素または硫酸である請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

10. 前記N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が、環を一つ有する化合物である請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

11. 前記N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が、下記一般式 (I) で表される分子構造を有する化合物である請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

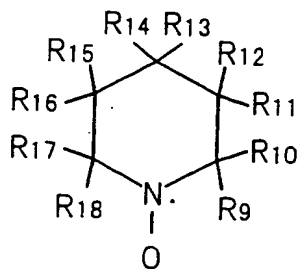
一般式 (I)



($R_1 \sim R_8$: 水素基、若しくは炭化水素基、若しくはシアノ基)

12. 前記N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が、下記一般式 (II) で表される分子構造を有する化合物である請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池。

一般式 (II)

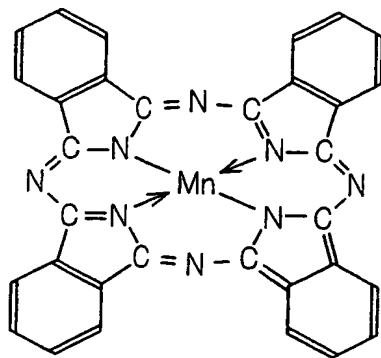


($R_9 \sim R_{18}$: 水素基、若しくは炭化水素基、若しくはシアノ基)

13. 前記 Mn^{2+} 供給体となる環状化合物が、マンガン(II)フタロシアニン又はマンガン(II)フタロシアニン誘導体である請求項1に記載のリチウム二次電池。

14. 前記(e)の化合物が、下記化学式(III)で表されるアルマトラン テトラマーである請求項1に記載のリチウム二次電池。

化学式(III)



15. 前記非イオン性界面活性剤が、エーテル結合を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

16. 前記非イオン性界面活性剤が、一般式 $R_1(OR_2)_nR_3R_4$ (n は整数)で表され、当該 R_1 基及び R_2 基は主に水素(H)及び／又は炭素(C)からなる基であり、当該 R_3 基は当該 R_2 基側に結合する基であって酸素(O)若しくは窒素(N)又はエステル結合(OCO)のいずれかであり、当該 R_4 基は水素(H)ではなく主に水素(H)及び炭素(C)からなる基であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

17. 前記リチウム化合物が六フッ化リン酸リチウムである請求項1に記載のリチウム二次電池。

18. 正極活物質として、リチウムとマンガンの主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウムが用いられている請求項1に記載のリチウム二次電池。

19. 負極活物質として、炭素質材料が用いられている請求項1に記載のリチウム二次電池。

20. 前記水抽出剤が前記非水電解液に溶解するものである請求項1に記載のリ

チウム二次電池。

21. 前記水抽出剤が有機リン化合物である請求項1に記載のリチウム二次電池。

22. 前記電解液に、フッ酸抽出剤が添加されている請求項1に記載のリチウム二次電池。

23. 前記フッ酸抽出剤が有機シリコン化合物若しくは有機アンチモン化合物である請求項1に記載のリチウム二次電池。

24. 前記フッ酸抽出剤が前記非水電解液に溶解するものである請求項1に記載のリチウム二次電池。

25. 電池容量が2 Ah以上である請求項1～24のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

26. 車載用電池である請求項1～25のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

27. 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられる請求項26に記載のリチウム二次電池。

28. エンジン起動用に用いられる請求項26に記載のリチウム二次電池。

図 1

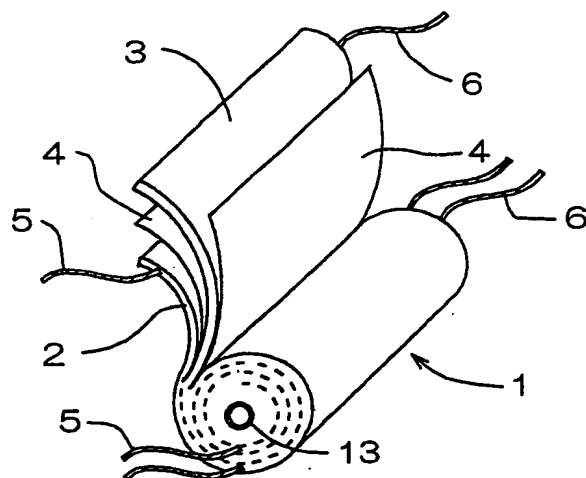
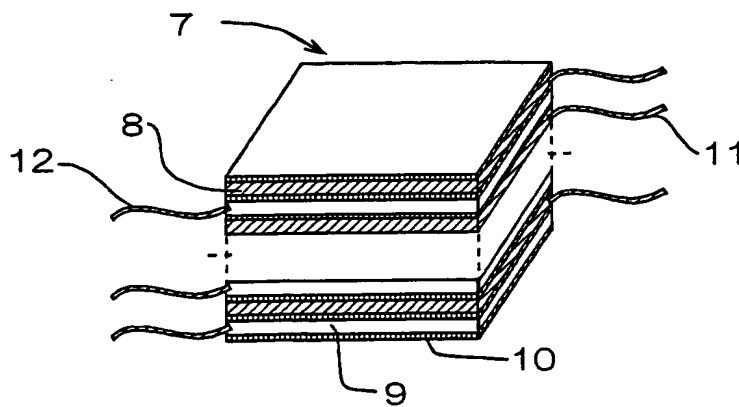
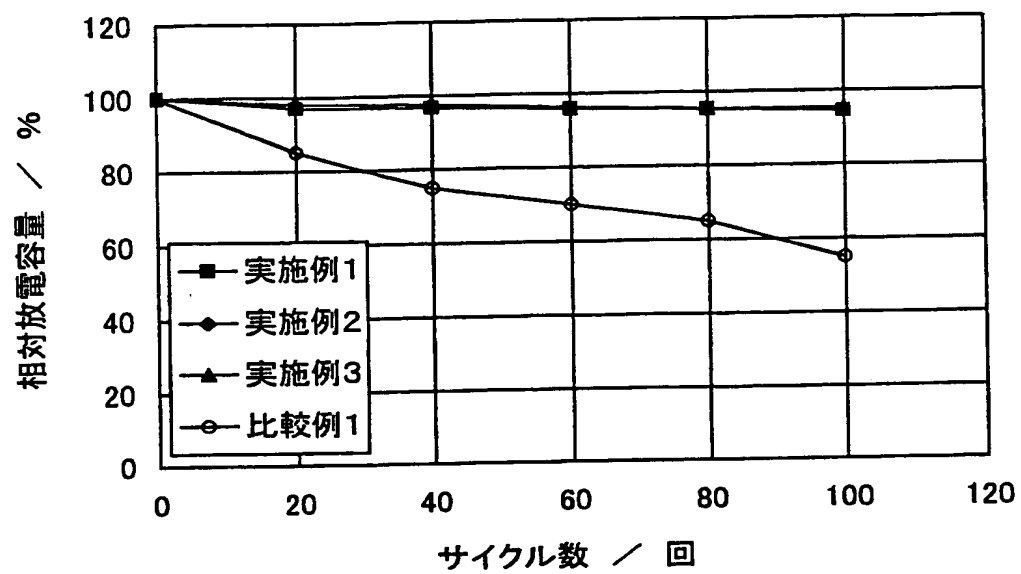


図 2



2/11

図3



3/11

図4(a)

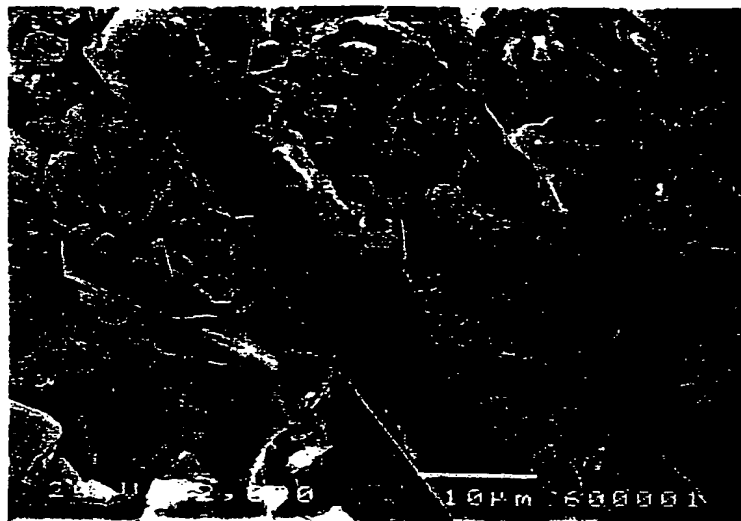


図4(b)

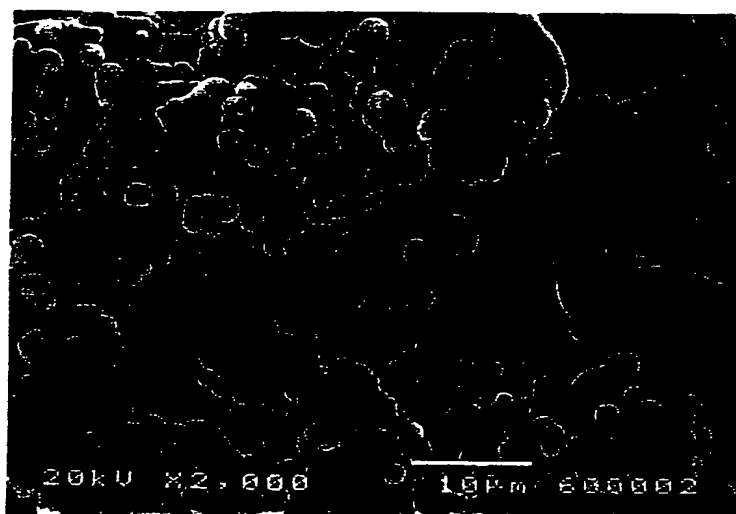


図5

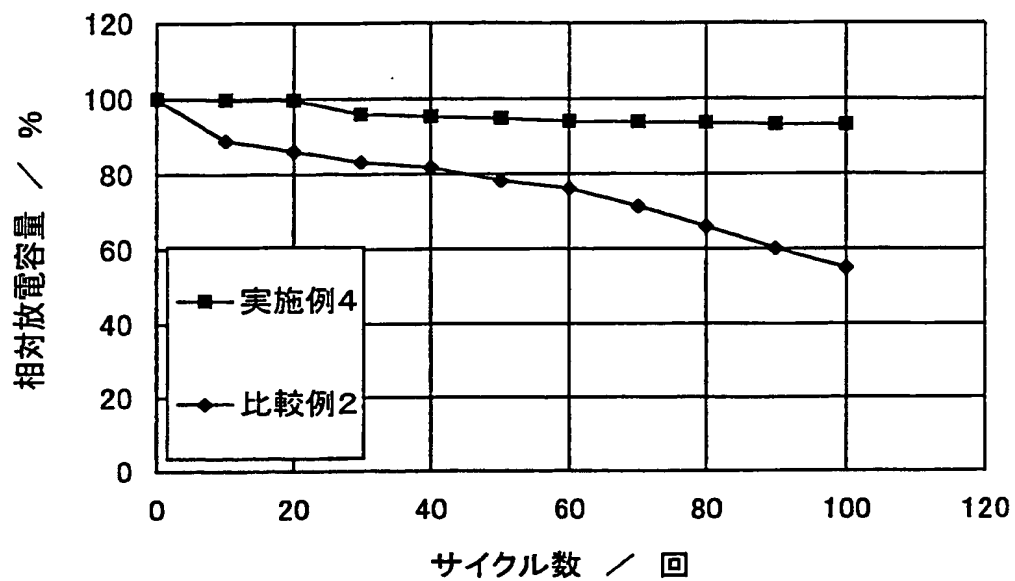


図6

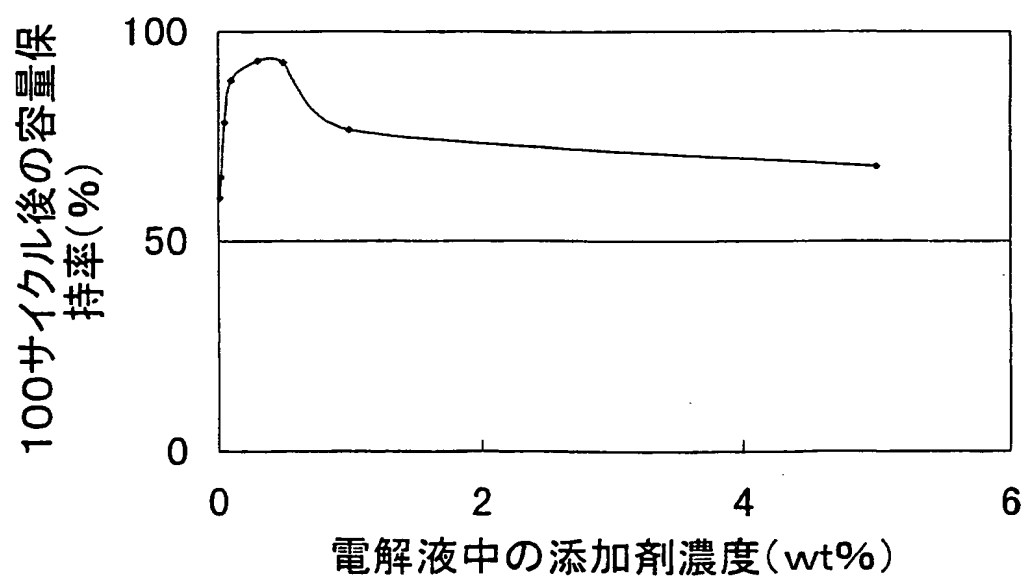
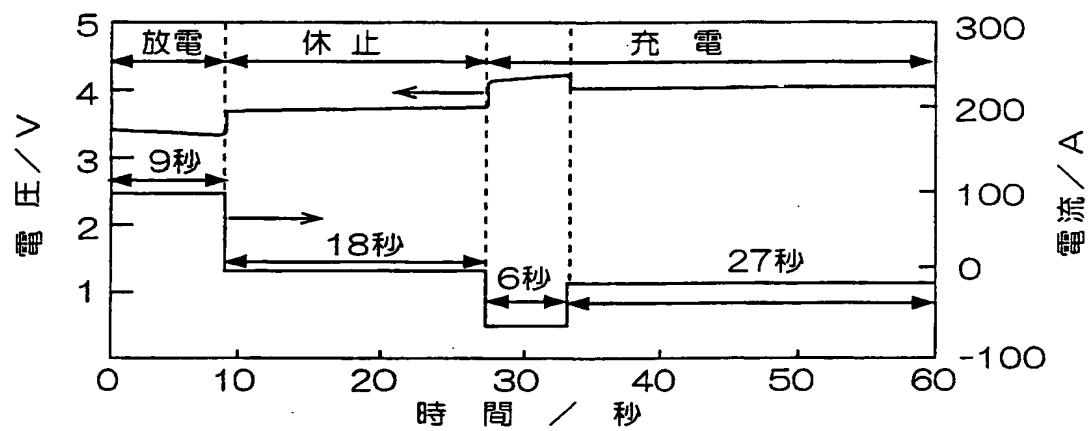


図7





6/11

図8

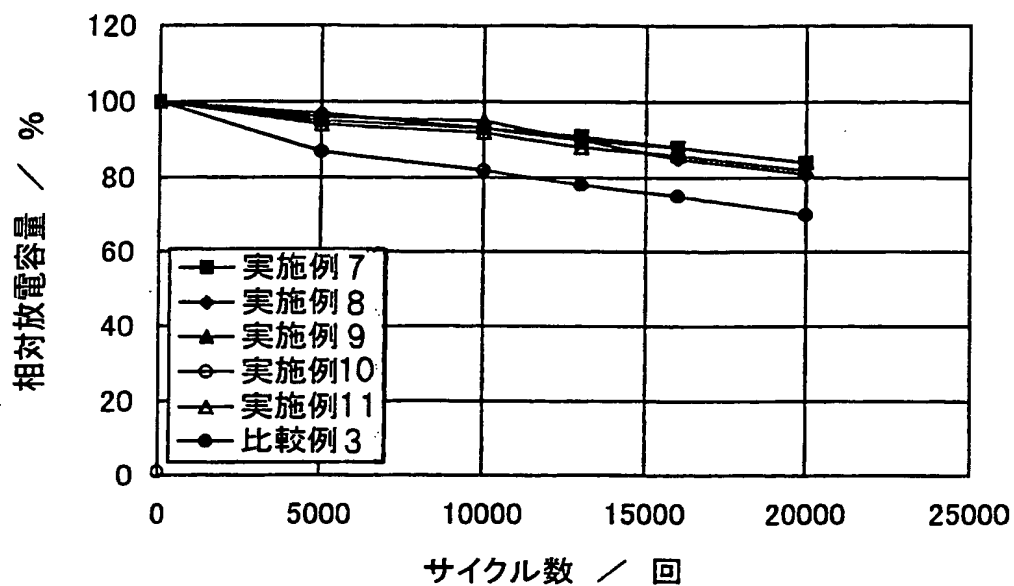
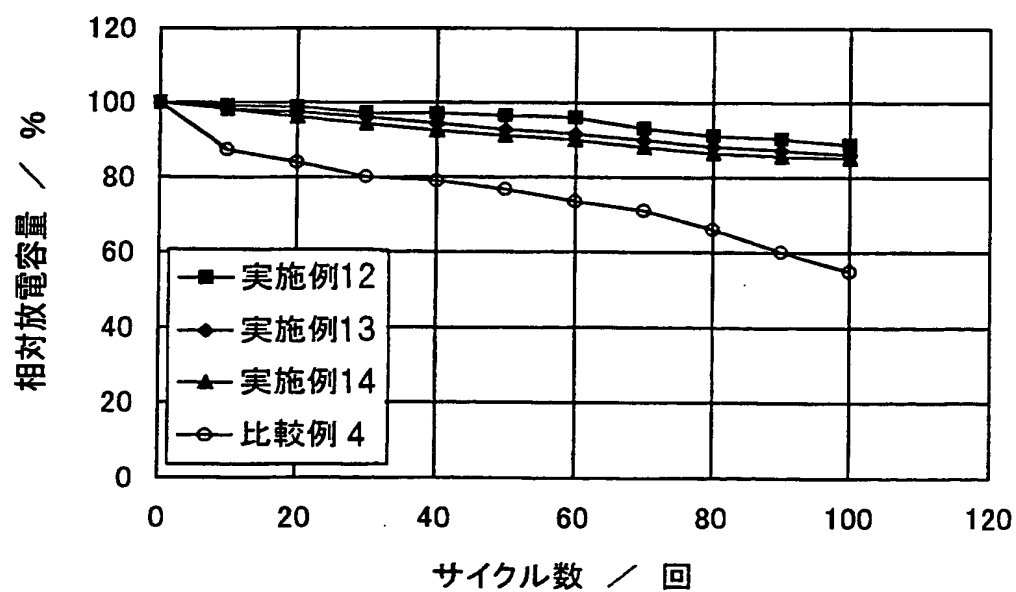


図9





7/11

図10

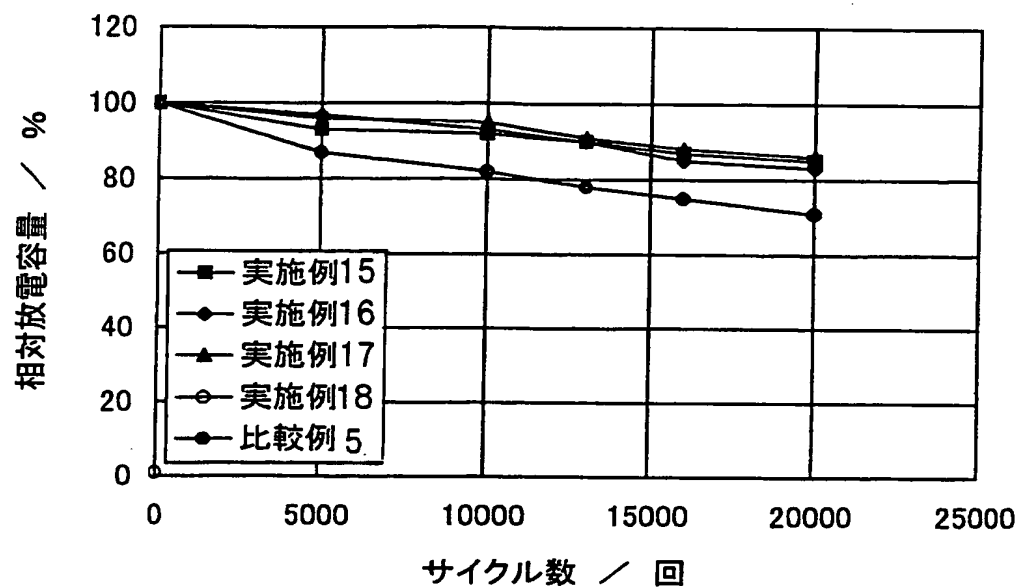
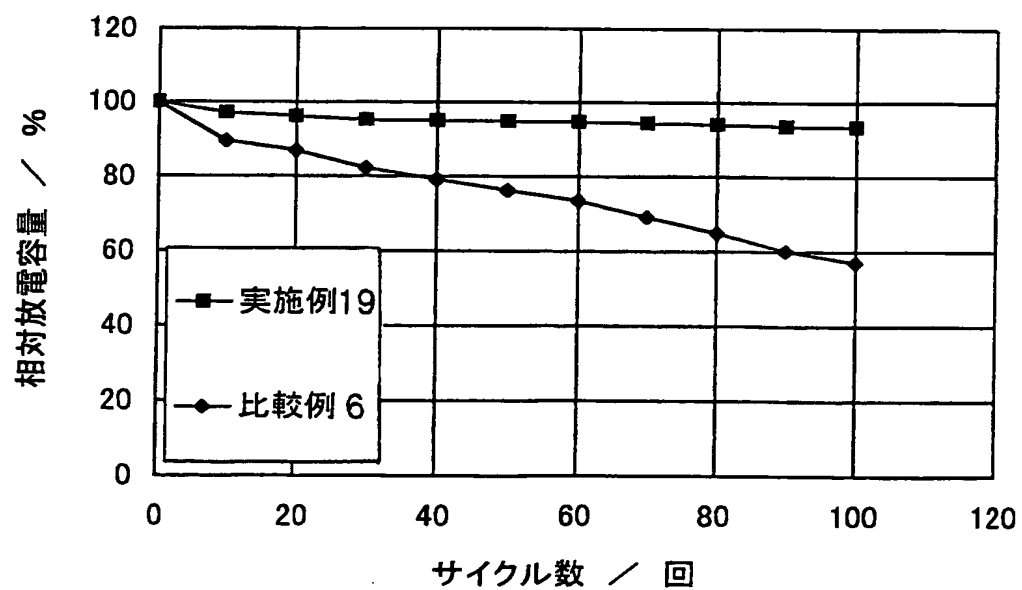


図11



8/11

図12

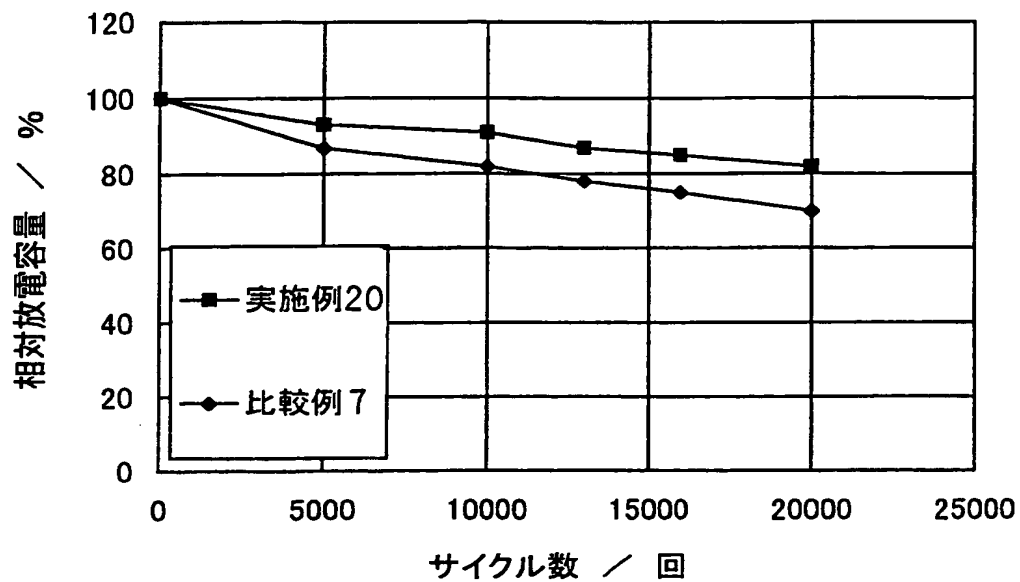
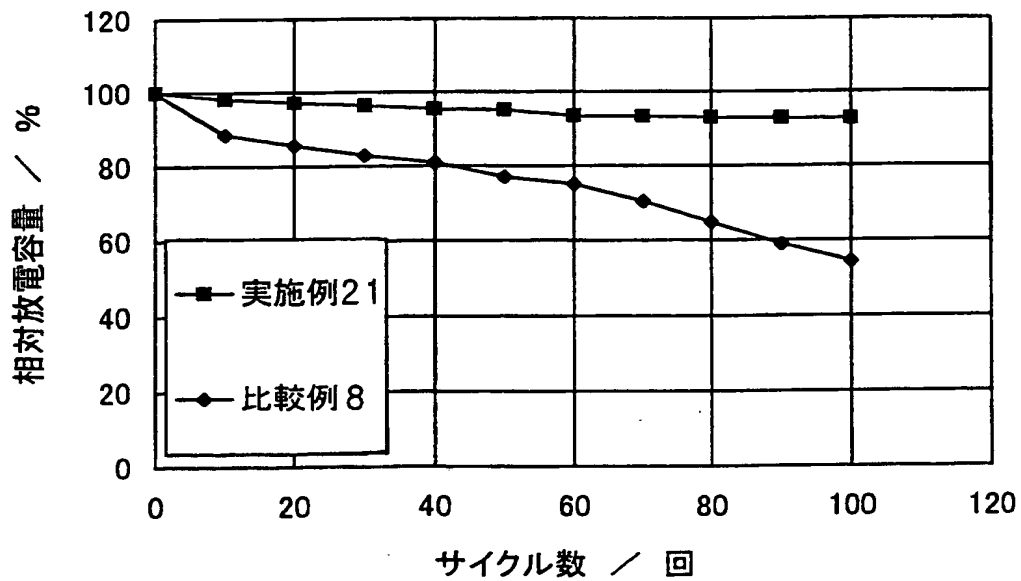


図13





9/11

図14

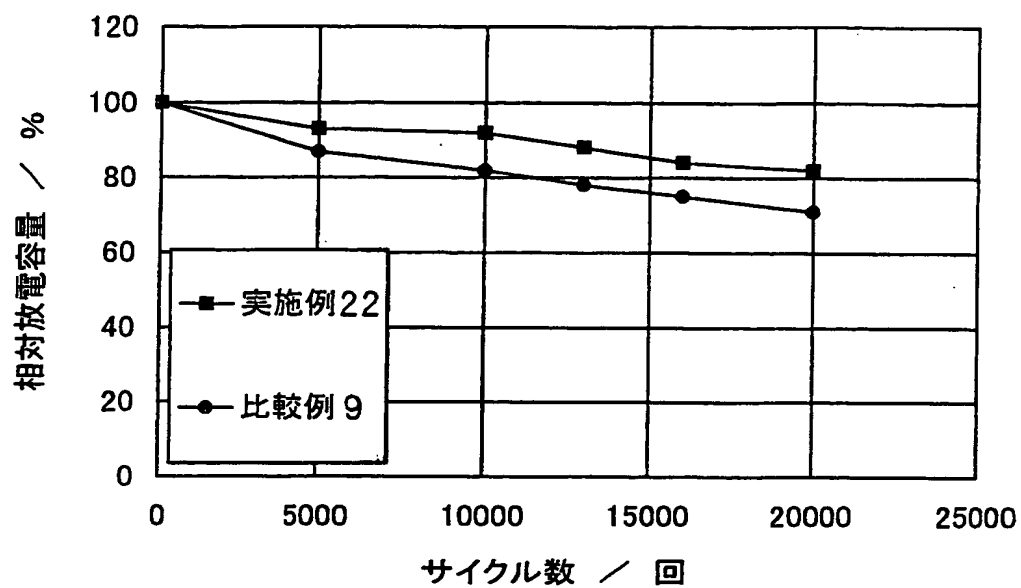


図15

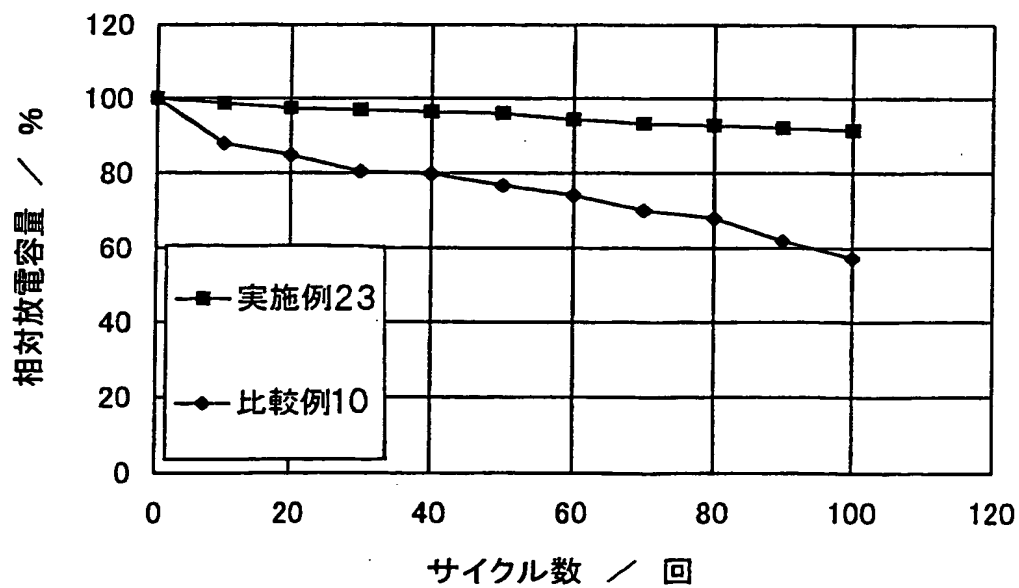
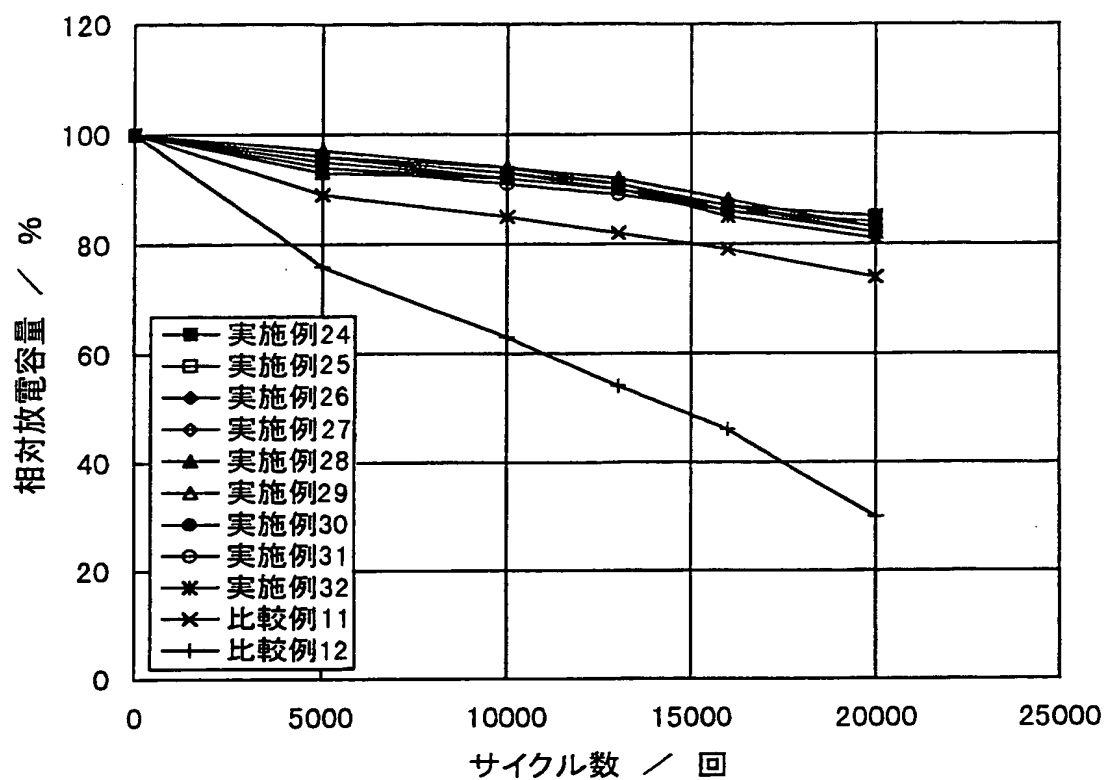




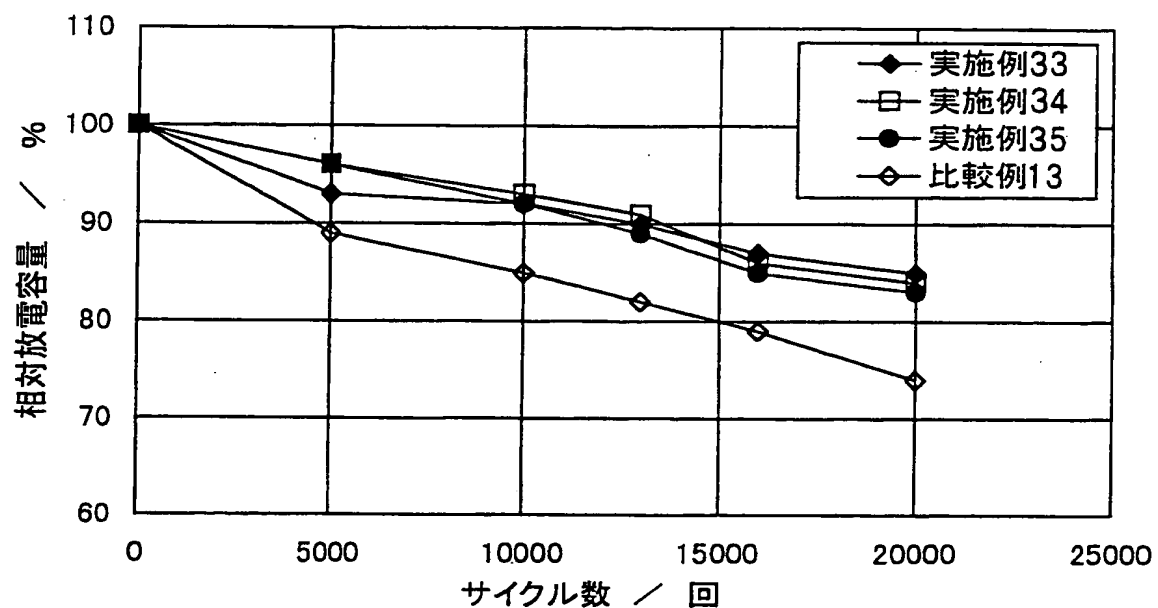
図 16





11/11

図 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2000-77103, A (Hitachi, Ltd.), 14 March, 2000 (14.03.00), Claims 1 to 4, 8 to 10, 14, 15 & WO, 00/13251, A	1, 2, 17-19, 22, 24-28
A		3-16, 20, 21, 23
X	JP, 11-273683, A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 08 October, 1999 (08.10.99), Claims 3, 4; column 5, lines 36 to 41 (Family: none)	1-5, 17-19, 25-28
X	JP, 11-67233, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 09 March, 1999 (09.03.99), Claims 1, 2 (Family: none)	1, 5, 17-19, 25-28
X	JP, 9-139233, A (Denso Corporation), 27 May, 1997 (27.05.97), Claim 1 (Family: none)	1-4, 17-19, 25-28
X	JP, 11-126633, A (Samsung Display Devices Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims 1, 7, 8 & GB, 2328786, A	1, 15-19, 25-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May, 2001 (17.05.01)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2001 (29.05.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-60877, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 March, 1994 (04.03.94), Claims 1, 4; column 3, lines 2 to 10 (Family: none)	1, 15-19, 25-28
X	JP, 11-16602, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 22 January, 1999 (22.01.99), Claim 1 (Family: none)	1, 17-20, 23-28
X	JP, 2000-12080, (Mitsui Chemicals, Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claims 1 to 10 (Family: none)	1, 17-21, 25-28
A	JP, 2000-58123, A (Sony Corporation), 25 February, 2000 (25.02.00) (Family: none)	1, 17-19, 25-28
P, X	JP, 2000-268861, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 September, 2000 (29.09.00), Claims 1 to 5 (Family: none)	1, 10-12, 17-19, 25-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01135

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

Claim 1 describes a group of inventions having the special technical feature that a cell comprises at least one of the materials (a) to (i). Since the materials (a) to (i) have not the same or corresponding relationship with one another, there is no technical relationship among the above group of inventions involving a same or corresponding technical feature.

Accordingly, a group of inventions described in claim 1 and inventions described in claim 2 to 28 which are defined by referring to claim 1 do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 2000-77103, A(株式会社日立製作所), 14. 3月. 2000(14. 03. 00), 請求項1-4, 8-10, 14, 15 &WO, 00/13251, A	1, 2, 17-19, 22, 24-28 3-16, 20, 21, 23
X	JP, 11-273683, A(古河電気工業株式会社), 8. 10月. 1999(08. 10. 99), 請求項3, 4, 第5欄第36-41行目 (ファミリーなし)	1-5, 17-19, 25-28
X	JP, 11-67233, A(日本電池株式会社), 9. 3月. 1999(09. 03. 99), 請求項1, 2 (ファミリーなし)	1, 5, 17-19, 25-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 05. 01

国際調査報告の発送日

29.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-139233, A(株式会社デンソー), 27. 5月. 1997(27. 05. 97), 請求項1 (ファミリーなし)	1-4, 17-19, 25-28
X	JP, 11-126633, A(三星電管株式會社), 11. 5月. 1999(11. 05. 99), 請求項1, 7, 8 &GB, 2328786, A	1, 15-19, 25-28
X	JP, 6-60877, A(三洋電機株式会社), 4. 3月. 1994(04. 03. 94), 請求項1, 4, 第3欄第2-10行目 (ファミリーなし)	1, 15-19, 25-28
X	JP, 11-16602, A(株式会社豊田中央研究所), 22. 1月. 1999(22. 01. 99), 請求項1 (ファミリーなし)	1, 17-20, 23-28
X	JP, 2000-12080(三井化学株式会社), 14. 1月. 2000(14. 01. 00), 請求項1-10 (ファミリーなし)	1, 17-21, 25-28
A	JP, 2000-58123, A(ソニー株式会社), 25. 2月. 2000(25. 02. 00) (ファミリーなし)	1, 17-19, 25-28
P、X	JP, 2000-268861, A(三洋電機株式会社), 29. 9月. 2000(29. 09. 00), 請求項1-5 (ファミリーなし)	1, 10-12, 17-19, 25-28

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1には、電池内に(a)～(i)の物質のいずれかを含ませたことを特別な技術的特徴とする一群の発明が記載されているところ、(a)～(i)の物質はいずれも相互に同一又は対応する関係を有していないから、上記一群の発明の間には同一又は対応する特別の技術的特徴を含む技術的な関係がない。

よって、請求の範囲1に記載された一群の発明、及び、それを引用して記載された請求の範囲2～28に記載された発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)